



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 2 7 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

EPO - DG 1

0 6. 05. 2005

(109

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE STEGE 26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone: 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie: 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpi.tr

ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL CREE PAR LA LOI Nº 51-444 DU 19 AVRIL 1931

DB 257/220104

1er dépôt



Adresse électronique (facultatif)





Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

26 bis, rue de Saint Pétersbourg , 2000 r ans Cevex vo Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54 75800 Paris Cedex 08 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire I NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE Réserve à l'INPI À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE REMISE DES PIÈCES 12 JUIN 2002 DATE **BREVALEX** LIEU 75 INPI PARIS 3, rue du Docteur Lancereaux Nº D'ENREGISTREMENT 0207206 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI **75008 PARIS** 1 2 JUIN 2002 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI Vos références pour ce dossier (facultatif) SP 21203/MDT OA 02156 N° attribué par l'INPI à la télécopie Confirmation d'un dépôt par télécopie Cochez l'une des 4 cases sulvantes 2 NATURE DE LA DEMANDE X Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire Date Nº Demande de brevet initiale Date ou demande de certificat d'utilité initiale Transformation d'une demande de Date brevet européen Demande de brevet iniliale 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION COSMETIQUE DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE, STRUCTUREE PAR DES POLYMERES SILICONES ET DES ORGANOGELATEURS, SOUS FORME RIGIDE. Pays ou organisation 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ Nº Date _____/___/ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE Pays ou organisation N° Date ____/___/ LA DATE DE DÉPÔT D'UNE Pays ou organisation DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE N° Date _____ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utillsez l'imprimé «Sulte» S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Sulte» 5 DEMANDEUR Nom ou dénomination sociale L'OREAL Prénoms Société Anonyme Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF 14 rue Royale Rue Adresse 75008 PARIS Code postal et ville FRANCE Pays FRANCAISE Nationalité N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif)

1er dépôt



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ



REQUETE EN DÉLIVRANCE 2/2

	Réservé à l'INPI				
E DES PIÈCES	JIN 2002				
	PARIS				
TO INP ENREGISTREMENT	020720	E		OB 540 W /260E99	
INAL ATTRIBUÉ PAR L'II	NPI 020 20				
os références pour ce dossier : acultatif)		SP 21203/MD	T OA 02156		
MANDATAIRE			POLEDATIDAY		
Nom		DU BOISBAUDRY			
Prénom		Dominique			
Cabinet ou Société		BREVALEX			
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		CPI 95 304			
	Rue		3, rue du Docteur Lancereaux		
Adresse	Code postal et ville	1/2000	75008 PARIS		
Nº de tálánho	one (faculiatif)		01 53 83 94 00		
N° de télécor	nie (facultatif)	01 45 63 83	01 45 63 83 33 brevets.patents@brevalex.com		
Adresse électronique (facultatif)		brevets.pate	nts(a)brevalex.com		
7 INVENTEUR	t (S) ers sont les demandeurs	Oui Non Dar	s ce cas fournir une désignati	ion d'inventeur(s) séparée	
	DE RECHERCHE	Uniquement	pour une demande de brevet	(y compris division et transformation	
8 RAFFORT	Établissement immé ou établissement di	diat 🗶		husigues	
	OU Etablissement	Paiement et	trois versements, uniquemer	nt pour les personnes physiques	
Paiement échelonné de la redevance		Oui			
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Requise (Uniquement pour les personnes physiques Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous a	vez utilisé l'imprimé «Sui	te»,			
indiquez	le nombre de pages joint	es			
	IRE DU DEMANDEUR			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
OU DU N (Nom et	MANDATAIRE qualité du signataire)			M. MARTIN	
CPT 9	OISBAUDRY -	W\ -			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

COMPOSITION COSMETIQUE DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE, STRUCTUREE PAR DES POLYMERES SILICONES ET DES ORGANOGELATEURS, SOUS FORME RIGIDE DESCRIPTION

Domaine technique

10

15

20

25

30

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains, contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, gélifiée par un polymère particulier, se présentant notamment sous forme d'un produit coulé de maquillage, en particulier en stick de maquillage comme les rouges à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant et non-migrant.

Une composition cosmétique de soin et/ou de traitement est une composition qui comprend au moins un composé actif pour traiter les rides, pour hydrater la peau et les lèvres, pour protéger la peau, les lèvres et les phanères des rayons ultra-violets, pour traiter l'acné et/ou pour agir comme auto-bronzant.

L'invention concerne plus particulièrement des compositions cosmétiques et dermatologiques telles que des produits de maquillage, présentant des propriétés de tenue, de non-transfert et de stabilité.

Etat de la technique antérieure

Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée; ceci est notamment le cas dans les

compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les fards à paupière, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés. Cette structuration est obtenue à l'aide de cires ou de charges. Malheureusement, ces cires et charges ont tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres ou un fard à paupières.

par phase grasse liquide, au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux et contenant une huile siliconée.

Par phase grasse liquide structurée, au sens de la demande, on entend que cette phase structurée ne s'écoule pas sous son propre poids.

La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration de cette et ridules, ce dans les rides particulièrement recherché pour un rouge à lèvres ou un fard à paupières. En effet, une migration importante de de chargée liquide, grasse phase colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres ou des yeux, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres ou fards à paupières classiques. Par migration,

10

15

20

on entend un débordement de la composition déposée sur la peau ou les lèvres, en dehors de son tracé initial.

La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de diminuer le taux de cires et de charges de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres, mais alors, la migration de la phase grasse liquide augmente. Autrement dit, les taux de cires et de charges nécessaires à la réalisation d'un stick de dureté convenable sont un frein à la brillance du dépôt.

Le document EP-A-1 068 856 [1] décrit des compositions cosmétiques solides, sans cire, comportant une phase grasse liquide structurée par un polymère, dans lesquelles la phase grasse est principalement une huile non siliconée.

Le document WO-A-01/97758 [2] décrit des compositions cosmétiques à base de résines polyamides comprenant un agent gélifiant choisi parmi les esters et amides de N-acylaminoacides et leurs mélanges. La composition comprend aussi un solvant de la résine polyamide qui peut être choisi parmi les alcools gras insaturés et saturés, les esters d'acides carboxyliques gras et/ou aromatiques, les alcools et acides éthoxylés et/ou propoxylés, les silicones, les huiles minérales et les hydrocarbures à chaîne ramifiée; de préférence, les esters d'acides gras, les alcools gras, les huiles minérales, les hydrocarbures ramifiés et des mélanges de ceux-ci.

30 L'utilisation de phases grasses à base d'huiles siliconées permet à ce jour d'obtenir des

10

15

20

compositions cosmétiques ayant une longue tenue lorsque les huiles sont peu ou pas volatiles, à savoir une bonne tenue notamment de la couleur au cours du temps (non virage, non pâlissement), et des compositions nontransfert lorsque les huiles siliconées sont volatiles, ne se déposant pas sur un support tel qu'un verre, une tasse, un tissu ou une cigarette, placé au contact du film de maquillage.

Actuellement, l'utilisation d'huiles siliconées en cosmétique est limitée par le peu de molécules pouvant gélifier ces milieux et ainsi conduire à des compositions se présentant sous forme solide comme les bâtons de rouge à lèvres ou les fonds de teint coulés par exemple. La mise en oeuvre de compositions cosmétiques dont la phase grasse est majoritairement siliconée conduit dans la plupart des cas à des problèmes de compatibilité avec les ingrédients classiquement utilisés en cosmétique.

Dans les documents US-A-5 874 069 [3],

20 US-A-5 919 441 [4], US-A-6 051 216 [5], WO-A-99/06473

[40], US-A-6 353 076 [41], WO-A-02/17870 [6], et WO-A-02/17871 [7], on a réalisé des compositions cosmétiques telles que des stick ou des gels de déodorant, comprenant une phase huileuse siliconée gélifiée par une cire à base de polysiloxane et polyamide, ou par un polymère contenant des groupes siloxane et des groupes capables d'interactions hydrogène.

Dans WO-A-02/17870 [6], il est envisagé d'ajouter à la composition un autre agent gélifiant mais les quantités ajoutées doivent être faibles, par

exemple inférieures à 0,5% dans le cas de l'acide hydroxystéarique, pour préserver la clarté du produit.

Dans WO-A-02/17871 [7], il est également envisagé d'utiliser un second agent gélifiant avec le polymère siliconé en quantité représentant 0,5 à 2% en poids de la composition, et un système solvant comprenant un composé organique non siliconé, une silicone volatile et éventuellement une autre silicone.

Le document EP-A-1 177 784 [8] illustre une 10 composition de déodorant comprenant une phase liquide contenant par exemple un silicone volatil éventuellement un silicone non-volatil et/ou un liquide organique hydrophobe non-siliconé, structurée par un composé organique à groupes amido, avec éventuellement 15 un ou plusieurs structurants secondaires, polymères ou non-polymères, en proportions plus faibles. Parmi les structurants secondaires, ce document mentionne les polymères ayant des groupes siloxanes et des groupes à interactions hydrogène sans donner d'exemples ou de résultats sur une composition utilisant ces polymères. 20

Il convient de remarquer que les documents [6], [7] et [8] concernent des déodorants pour lesquels les problèmes d'exsudation et de migration de la phase grasse liquide chargée de matière colorante dans les rides et ridules, ainsi que de tenue et de nontransfert de la composition ne se posent pas comme dans le cas des produits cosmétiques de maquillage décrits ci-dessus. Par ailleurs, on ne recherche pas de brillance pour les déodorants.

En outre, les stick obtenus par structuration de la phase grasse liquide par uniquement

un ou plusieurs polymères siliconés gélifiants ne présentent pas une résistance mécanique suffisante au cisaillement, notamment lors de l'application du stick sur les lèvres et/ou la peau, conduisant à une rupture du stick.

Exposé de l'invention

10

20

30

L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement de la peau et/ou des lèvres, permettant de remédier aux inconvénients mentionnés précédemment.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers associés à un ou plusieurs organogélateurs non-polymériques permettait de structurer, en l'absence ou en présence de faibles quantités de cire, les phases grasses liquides à base d'huile siliconée, sous forme de produit de maquillage ou de soin dont l'application conduisait à un film brillant, satiné ou mat selon le souhait de l'utilisateur et/ou le type de produit recherché, non migrant, et de renforcer les propriétés de tenue et/ou de non-transfert de ces produits. En outre, leur stabilité thermique est améliorée.

Par stable, on entend une composition qui 5 n'exsude pas à température ambiante (25°C) pendant au moins 2 mois, voire jusqu'à 9 mois.

L'association de ces polymères avec un ou plusieurs organogélateurs permet d'obtenir des gels, en particulier des gels solides, ayant une bonne résistance mécanique et une rhéologie correcte pour permettre un dépôt en quantité suffisante qui n'est pas

collant au toucher, présente une très bonne tenue, ne transfère pas (en particulier lorsqu'on utilise des huiles siliconées volatiles) et ne migre pas dans les rides et ridules.

Les effets obtenus grâce à cette association n'apparaissent pas dans les documents concernant des déodorants qui prévoient éventuellement cette association puisque les problèmes résolus par cette association ne se posent pas dans le domaine des déodorants.

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres comme les rouges à lèvres, les crayons à lèvres, les brillants à lèvres, mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de 15 la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les produits en stick de protection solaire de la peau, du visage ou des lèvres, ou les baumes à lèvres, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne 20 et les produits de tatouage éphémère, aux produits de nettoyage notamment en stick, et aux produits maquillage des yeux comme les eye-liners, particulier sous forme de crayon, et les mascaras notamment pains pour les fibres kératiniques (cils, 25 sourcils, cheveux).

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique de soin et/ou de 30 maquillage, comprenant une phase grasse liquide

5

comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un système gélifiant comprenant

- a) au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :
 - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un des groupes soit différent d'un groupe ester, et
 - b) au moins un organogélateur non polymérique,
 la phase grasse liquide et le système gélifiant formant un milieu physiologiquement acceptable.
- 20 Selon l'invention, on entend par "système gélifiant" un système permettant de rigidifier la composition par formation de liaisons hydrogène.

La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème plus ou moins visqueuse. Elle peut être une émulsion simple ou multiple, notamment huile-dans-eau ou eau-dans-huile, un gel rigide ou souple à phase continue huileuse. L'émulsion simple ou multiple peut comprendre une phase continue aqueuse ou huileuse contenant éventuellement des vésicules lipidiques dispersés. En

particulier, elle se présente sous forme coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'un gel rigide huileux en particulier anhydre et notamment de stick anhydre. Plus spécialement, elle se présente sous forme d'un gel rigide translucide ou opaque (selon qu'elle contient des pigments ou non), la phase grasse liquide formant la phase continue. Une composition anhydre comprendra moins de 10% en poids d'eau, par exemple moins de 5% en poids.

10

15

20

La structuration de la phase grasse liquide est modulable selon la nature du polymère et de l'organogélateur non polymérique utilisés dans le système gélifiant, et peut être telle que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick, de bonne résistance mécanique. Ces bâtons lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, ne migrant pas et de bonne tenue, notamment de la couleur dans le temps. La composition peut contenir un ou plusieurs polymères structurants et un ou plusieurs organogélateurs non polymériques.

Avantageusement, la composition de l'invention est une composition pour les lèvres et 25 mieux une composition de rouge à lèvres notamment en stick.

Phase grasse liquide

Selon l'invention, la phase grasse liquide 30 comprend au moins une huile siliconée qui peut être une huile volatile, une huile non volatile ou un mélange

d'huile(s) volatile(s) et d'huile(s) non volatile(s). Une huile est un composé non aqueux, non miscible à l'eau.

Selon l'invention, l'huile volatile peut être choisie parmi les huiles siliconées linéaires ou cycliques ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et avantageusement supérieur à la température de ramollissement du système gélifiant et/ou une viscosité inférieure à 8 cSt, telles que les polydiméthyl siloxanes (PDMS) linéaires ou cycliques ayant de 3 à 7 atomes de silicium.

titre d'exemple de telles huiles volatiles, on peut citer les composés donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Les huiles siliconées non volatiles peuvent être des polydiméthylsiloxanes, des polyalkylméthylsiloxanes, des diméthicone copolyols, des alkylméthicone copolyols, la cétyldiméthicone, des silicones à groupes alkylglycéryl éthers, des silicones à groupes amines latéraux et le dilauroyltriméthylol 20 propane siloxysilicate. Les groupements alkyle de ces huiles ont notamment de 2 à 24 atomes de carbone.

huiles siliconées volatiles non l'invention utilisables dans peuvent être en polydiméthylsiloxanes (PDMS) particulier les volatils, linéaires, liquides à température ambiante; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendants et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les

10

15

25

phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, les silicones fluorées à groupement(s) pendant(s) ou en bout de chaîne ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des atomes d'hydrogène est substitué par des atomes de fluor, les diméthiconols et leurs mélanges.

Selon l'invention, la phase grasse liquide 10 peut comprendre au moins une huile siliconée volatile et au moins une huile non siliconée volatile.

Au sens de l'invention, une huile volatile siliconée ou non siliconée présente un point éclair de préférence de 40 à 135°C ou pas de point éclair. Les huiles volatiles présentent à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg) une pression de vapeur allant de 0,02 mm à 300 mm de Hg (2,66 Pa à 40 000 Pa) et mieux allant de 0,1 à 90 mm de Hg (13 Pa à 12 000 Pa). Les huiles non volatiles correspondent alors à une pression de vapeur inférieure à 0,02 mm de Hg (2,66 Pa).

Les huiles siliconées de l'invention ont une viscosité choisie avantageusement dans la gamme allant de 5 à 800 000 cSt à 25°C, de préférence de 10 à 500 000 cSt, et mieux de 10 à 5 000 cSt.

15

20

Tableau 1

Composé	point éclair (°C)	viscosité (cSt)
Octyltriméthicone	93	1,2
Hexyltriméthicone	79	1,2
Décaméthyl cyclopentasiloxane (cyclopentasiloxane ou D5)	72	4,2
Octaméthylcyclo tétrasiloxane (cyclotétradiméthyl siloxane ou D4)	55	2,5
Dodécaméthylcyclo hexasiloxane (D6)	93	7
Décaméthyltétrasiloxane (L4)	63	1,7
KF 96 A de Shin Etsu	94	6
PDMS (polydiméthylsiloxane) DC 200 (1,5 cSt) de Dow Corning	56	1,5
PDMS DC 200 (2 cSt) de Dow Corning	87	2
PDMS DC 200 (5 cSt) de Dow Corning	134	5 cSt
PDMS DC 200 (3 cSt) de Dow Corning	102	3 cSt

L'huile siliconée volatile peut aussi être 5 choisie dans le groupe des huiles siliconées fluorées telles que les silicones à groupes alkyle et

perfluoralkyle, les silicones à groupes latéraux oxyéthylénés/oxypropylénés (OE/PP) et à groupes perfluorés, les silicones à groupes latéraux perfluorés groupes latéraux glycérolés, perfluoroalkylméthylphénylsiloxanes, ces huiles ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,02 mm Hq.

Selon l'invention, la phase grasse liquide peut contenir une ou plusieurs huiles non siliconées volatiles ou non. Les huiles non siliconées volatiles peuvent être choisies dans le groupe des huiles hydrocarbonées et des esters et éthers volatils tels que les hydrocarbures volatils comme l'isododécane et l'isohexadécane, les isoparaffines en C_8 - C_{16} , les néopentanoates d'isohexyle ou d'isodécyle.

L'huile non siliconée volatile peut aussi être choisie parmi les huiles fluorées telles que les perfluoropolyéthers, les perfluoroalcanes comme la perfluorodécaline, les perfluorodamantanes, les monoesters, diesters et triesters de perfluoroalkylphosphates et les huiles esters fluorés.

A titre d'exemple d'huiles non siliconées volatiles utilisables dans l'invention, on peut citer les composés du tableau 2 qui suit.

25

10

15

20

Tableau 2

Composé	Point éclair	
	(°C)	
Isododécane	43	
Isohexadécane	102	
Néopentanoate d'isodécyle	118	
n-butyléther de propylène glycol	60	
3-éthoxypropionate d'éthyle	58	
Acétate de méthyléther de	46	
propylène glycol*		
Isopar L (isoparaffine C ₁₁ -C ₁₃)	62	
Isopar H (isoparaffine C ₁₁ -C ₁₂)	56	

phase grasse liquide contient La 5 avantageusement au moins 30% et mieux encore au moins 40% poids d'huile(s) siliconée(s) ayant avantageusement une viscosité inférieure à 1 000 cSt et mieux inférieure à 100 cSt car les polymères siliconés utilisés dans l'invention sont plus solubles dans les huiles siliconées de faible viscosité. Elle peut contenir également d'autres huiles ou mélange d'huiles non siliconées.

Lorsque la phase grasse comprend une huile volatile, celle-ci représente avantageusement de 3 à 89,4% et mieux de 5 à 60%, par exemple de 5 à 10% du poids total de la composition.

La phase grasse liquide peut aussi contenir d'autres huiles non siliconées, par exemple des huiles polaires telles que :

10

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearines Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;

- les huiles ou esters de synthèse de formule R₅COOR₆ dans laquelle R₅ représente le reste d'un acide gras supérieure linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 et mieux de 7 à 19 atomes de carbone et R_6 représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 1 à 40 et mieux de 3 à 20 atomes de carbone, avec $R_5 + R_6 > 10$ comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C12 à C15, myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle; et les esters du pentaérythritol ;

10

15

20

25

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les alcools gras en C_8 à C_{26} comme l'alcool oléique ou l'octyldodécanol ;
- 5 les acides gras comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique; et
 - leurs mélanges.

La phase grasse liquide peut encore contenir des huiles apolaires telles hydrocarbures ou fluorocarbures, linéaires ou ramifiés, d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non, comme les huiles de paraffine volatiles (telles que les isoparaffines, l'isododécane) ou non volatiles et ses dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges.

Généralement, la phase grasse liquide représente de 5 à 99% du poids total de la composition et mieux de 20 à 75%.

20

25

30

10

Particules solides

Selon l'invention, la composition comprend généralement en outre des particules solides choisies parmi les charges et les pigments. Généralement la taille moyenne des particules solides est de 10 nm à 50 μ m, et mieux de 50 nm à 30 μ m, par exemple de 100 nm à 10 μ m.

Les charges utilisées dans les compositions cosmétiques ont généralement pour but d'absorber la sueur et le sébum et/ou d'apporter de la matité. Selon l'invention, elles permettent de plus de structurer la

phase grasse liquide comportant une huile siliconée et de renforcer les propriétés de tenue et/ou de nontransfert de la composition ainsi que la stabilité thermique.

Par pigments, on entend toute particule solide insoluble dans la composition servant à donner et/ou modifier une couleur et/ou un aspect irisé.

Ces pigments peuvent à la fois assurer la fonction d'absorption de la sueur et du sébum, et la fonction de coloration ou de modification d'aspect de la composition, soit du produit cosmétique de maquillage et/ou de soin. Dans l'invention, ils assurent également la structuration de la phase grasse liquide.

Ces charges ou pigments peuvent être soit de nature hydrophobe, soit de nature hydrophile. Lorsque ces charges ou pigments sont des particules hydrophiles, on facilite leur dispersion dans la composition, soit en les enrobant dans un film de composé hydrophobe, soit en ajoutant un dispersant et en particulier une silicone amphiphile à la composition.

Les pigments ou charges hydrophobes peuvent être constitués par des poudres de polymères ou copolymères hydrophobes. A titre d'exemple de polymères et copolymères hydrophobes utilisés comme charges, on peut citer :

l°) les polymères fluorés tels que les poudres de polytétrafluoroéthylène et les poudres de copolymère de tétrafluoroéthylène et d'oléfine, par exemple d'éthylène ou de propylène; 2°) les élastomères

5

10

15

20

25

silicones. par exemples des poudres de polyméthylsilsesquioxane (Tospearl® de chez Toshiba); 3°) les polyoléfines telles que le polyéthylène; 4°) les polyméthacrylates d'alkyle, par exemple le polyméthacrylate de méthyle ; 5°) les polyamides (Nylon®) ; 6°) les polystyrènes ; 7°) les polyesters et leurs dérivés ; 8°) les polyacryliques (Polytrap® de chez Dow Corning) ou polyméthacrylate de méthyle ; et 9°) les polyuréthanes, par exemple les poudres d'Hexaméthylène Di-Isocyanate/triméthylol hexalactone.

On peut aussi utiliser des charges hydrophiles traitées en surface de façon à être hydrophobes comme le nitrure de bore, l'amidon, le carbonate de calcium précipité, la silice, le verre, ou une céramique.

Au lieu de poudres, on peut bien entendu utiliser des fibres de nature hydrophobe, en particulier des fibres des polymères et copolymères cités précédemment.

Les particules solides peuvent être aussi constituées par des pigments et/ou des nacres permettant d'obtenir un maquillage couvrant, c'est-à-dire ne laissant pas voir la peau, les lèvres ou les phanères. Ces particules permettent en outre de réduire le toucher collant des compositions.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane ou de zinc, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le

10

15

20

25

bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50%, de préférence de 0,5 à 40% et mieux de 2 à 30% du poids total de la composition.

Les pigments nacrés (ou nacres) peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Les pigments nacrés peuvent aussi avoir des propriétés gogniochromatiques et se présenter sous forme de cristaux liquides ou plaquettes multicouches. Ils peuvent représenter de 0 à 30% du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 20%.

Lorsque les pigments ou les charges sont hydrophiles, on les enrobe dans un film de composé hydrophobe en vue de les introduire dans la phase grasse liquide de la composition de l'invention.

L'enrobage peut être un enrobage fluoré tel qu'un mono- ou diester perfluoroalkyle d'acide phosphorique, (acide ou sel), un perfluoropolyéther, un perfluoroacide carboxylique ou sulfonique, ou un sel de perfluoroalkyl phosphate de diéthanolamine.

10

15

20

L'enrobage peut être un enrobage à base de silicone fluorée, par exemple un enrobage-greffage par un silane à groupe perfluoroalkyle.

L'enrobage peut aussi être effectué moyen dérivés siliconés, par de exemple enrobage-greffage par des silicones réactives possédant initialement des groupes hydrogénosilanes, enrobage-greffage par un diorganosilane tel que le diméthylchlorosilane ou par un alkylalcoxysilane, un enrobage-greffage silane par un à glycydoxypropyle, un enrobage silicone par une polyglycérolée, ou un enrobage par un copolymère acrylique greffé silicone ou silicone-g-polyacrylique.

On peut encore utiliser un enrobage par des N-acylaminoacides, par exemple la N-lauroyllysine, des enrobages par des acides gras ou sels d'acide gras du type acide stéarique, des enrobages par des lécithines et des enrobages par des huiles esters.

On peut aussi faciliter la dispersion des particules hydrophiles au moyen d'au moins une silicone amphiphile qui joue le rôle de tensioactif entre les particules hydrophiles et la phase siliconée hydrophobe.

Ces silicones amphiphiles comportent une partie silicone qui est compatible avec le milieu très siliconé des compositions de l'invention, et une partie hydrophile qui peut être, par exemple, le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols, ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins deux motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs

10

15

oxyéthylénés. Cette partie hydrophile a donc une affinité pour les particules hydrophiles et favorise leur dispersion dans le milieu siliconé.

La silicone amphiphile peut être une huile 5 sans activité gélifiante. De telles huiles peuvent être constituées par :

- des diméthicone copolyols, comportant éventuellement des groupes phényle,
 - des alkylméthicone copolyols,
- des silicones polyglycérolées, c'est-à-dire des silicones à groupes alkylglycéryl éthers,
 - des silicones à groupes latéraux perfluorés et à groupes latéraux glycérolés,
- des silicones à groupes latéraux
 polyoxyéthylénés/polyoxypropylénés et à groupes
 latéraux perfluorés,
 - des copolymères à bloc silicone et à bloc hydrophile autre que polyéther, par exemple polyoxazoline ou polyéthylèneimine,
- des copolymères greffés du type polysaccharides greffés silicone,
 - des copolymères à bloc silicone à bloc poly(oxyde d'éthylène/oxyde de propylène).

La silicone amphiphile utilisée dans l'invention 25 peut être aussi une résine silicone amphiphile au moins partiellement réticulée.

A titre d'exemple de telles résines, on peut citer :

les résines silicones réticulées à groupes
 alkylpolyéther, tels que polyoxyde d'éthylène (POE) et

polyoxyde d'éthylène/polyoxyde de propylène (POE/POP), décrites dans US-A-5 412 004 [9], et

- les résines silicones réticulées partiellement par des α , ω -diènes, possédant à la fois des chaînes latérales POE/POP hydrophiles et des chaînes latérales alkyle hydrophobes telles que celles décrites dans EP-A-1 048 686 [10]. Les chaînes latérales hydrophiles sont obtenues par réaction avec un POE/POP à une seule extrémité vinylique, et les chaînes latérales alkyle sont formées par réaction avec une α -oléfine à chaîne grasse.

Dans la résine silicone amphiphile, la partie silicone est avantageusement formée de polydiméthylsiloxane.

15

20

25

30

10

Polymère siliconé gélifiant

Le ou les polymères structurant ou gélifiant de la composition sont solides à la température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg) et solubles dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C.

Par polymère, on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et mieux encore 10 motifs de répétition.

Dans la composition de l'invention, le polymère siliconé du système gélifiant, représente généralement de 0,5 à 80%, de préférence de 2 à 60% et mieux encore de 5 à 40% du poids total de la composition.

Par ailleurs, le rapport massique polymère du système gélifiant/huile(s) siliconée(s) est de préférence de 0,1 à 50%.

Les polymères utilisés comme agents gélifiants dans la composition de l'invention sont des polymères du type polyorganosiloxane tels que ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069 [3], US-A-5,919,441 [4], US-A-6,051,216 [5] et US-A-5,981,680 [11].

10

25

30

Selon l'invention, les polymères utilisés comme agent gélifiant peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

- des polyorganosiloxanes comportant au moins
 deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés dans la chaîne du polymère; et/ou
- 2) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions
 20 hydrogène, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

Les polymères auxquels s'applique l'invention, sont des solides qui peuvent être solubilisés au préalable dans un solvant à interactions hydrogène, capable de rompre les interactions hydrogène des polymères comme les alcools inférieurs en C₂ à C₈ et notamment l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, avant d'être mis en présence des huiles siliconées selon l'invention. Il est aussi possible d'utiliser ces solvants "rupteurs" d'interactions hydrogène comme

cosolvant. Ces solvants peuvent ensuite être conservés dans la composition ou bien être éliminés par évaporation sélective, bien connue de l'homme de l'art.

Les polymères comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène dans la chaîne du polymère peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule :

$$\frac{\left[\begin{bmatrix} R^1 \\ Si \end{bmatrix} - O \right]_{m}^{R^2} X - G - Y - G - X}{m R^4}$$
(I)

10

15

20

dans laquelle :

- 1) R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
- les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C1 à C40, saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,
- les groupes aryles en C_6 à C_{10} , éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4 ,
- les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote;

2) les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{30} , pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote;

3) Y est un groupe divalent alkylène linéaire arylène, cycloalkylène, ramifié, arylalkylène, saturé ou alkylarylène ou insaturé, en C_1 à C_{50} , pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C3 à C8, alkyle en C_1 à C_{40} , aryle en C_5 à C_{10} , phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C₁ à C₃, hydroxyalkyle en C₁ à C₃ et amino alkyle en C₁ à C₆, ou

4) Y représente un groupe répondant à la formule :

R⁵ — T

20

25

5

10

15

dans laquelle

- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₄ éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

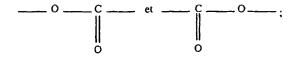
- R^5 représente un groupe alkyle en C_1 à C_{50} , linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,
- 5) les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :

10

5

15 où R^6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} , à condition

qu'au moins 50% des R⁶ du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :



6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.

Selon l'invention, 80% des R¹, R², R³ et R⁴, du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle.

- Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe choisi parmi :
 - a) les groupes alkylène linéaires en C_1 à C_{20} , de préférence en C_1 à C_{10} ,
- b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en C_{30} à C_{56} ,
 - c) les groupes cycloalkylène en C5-C6,
 - d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_{40} ,
- e) les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant de 30 1 à 5 groupes amides,

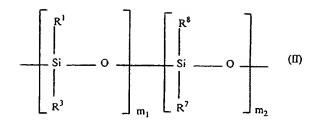
5

- f) les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C_3 à C_8 , hydroxyalkyle en C_1 à C_3 et alkylamines en C_1 à C_6 ,
 - g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :

dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , T et m sont tels que 10 définis ci-dessus, et

h) les chaînes polyorganosiloxanes de formule :

Les polyorganosiloxanes de la seconde famille peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule (II) :



dans laquelle

5

10

15

20

25

- R¹ et R³, identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I),
 - R' représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R¹ et R³, ou représente le groupe de formule -X-G-R9 dans laquelle X et G sont tels que définis cidessus pour la formule (I) et R9 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{50} comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi Ο, S et éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C1 à C4,
 - R^8 représente le groupe de formule -X-G- R^9 dans laquelle X, G et R^9 sont tels que définis ci-dessus,
 - m_1 est un nombre entier allant de 1 à 998, et
 - m₂ est un nombre entier allant de 2 à 500.

Selon l'invention, le polymère utilisé comme agent gélifiant, peut être un homopolymère, c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs identiques, en particulier des motifs de formule (I) ou de formule (II).

Selon l'invention, on peut aussi utiliser un polymère constitué par un copolymère comportant plusieurs motifs de formule (I) différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des R¹, R², R³, R⁴, X, G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé de plusieurs motifs de formule (II), dans lequel l'un au moins des R¹, R³, R⁷, R⁸, m₁ et m₂ est différent dans l'un au moins des motifs.

On peut encore utiliser un copolymère comportant au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), les motifs de formule (I) et les motifs de formule (II) pouvant être identiques ou différents les uns des autres.

Selon une variante de l'invention, on peut encore utiliser un copolymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons. Ces copolymères peuvent être des copolymères blocs, des copolymères séquencés ou des copolymères greffés.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les groupes capables d'établir des interactions hydrogènes sont des groupes amides de formule -C(0)NH- et -HN-C(0)-.

Dans ce cas, l'agent gélifiant peut être un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) ou (IV) :

15

20

25

$$\begin{bmatrix}
C & X & \begin{bmatrix}
R^1 \\
SiO & SiO
\end{bmatrix} & Si & X & C & NH & Y & NH
\end{bmatrix}$$
(III)

ou

5

10

dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X, Y, m et n sont tels que définis ci-dessus.

Un tel motif peut être obtenu :

- soit par une réaction de condensation entre un silicone à extrémités α , ω -acides carboxyliques et une ou plusieurs diamines, selon le schéma réactionnel suivant :

HOOC
$$X = \begin{bmatrix} R^1 \\ SiO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^2 \\ Si \end{bmatrix} = X = COOH + H_2N = Y = NH_2$$

$$= \begin{bmatrix} C \\ SiO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^1 \\ SiO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^2 \\ SiO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^2 \\ SiO \end{bmatrix} = X = COOH + H_2N = Y = NH$$

$$= \begin{bmatrix} C \\ R^1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^2 \\ SiO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^2 \\ R^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^2 \\ R^4 \end{bmatrix} = X = COOH + H_2N = Y = NH$$

- soit par réaction de deux molécules d'acide carboxylique α -insaturé avec une diamine selon le schéma réactionnel suivant :

5

CH2=CH-X1-CO-NH-Y-NH-CO-X1-CH=CH2

suivie de l'addition d'un siloxane sur les insaturations éthyléniques, selon le schéma suivant :

10

15

 CH_2 =CH-X¹-CO-NH-Y-NH-CO-X¹-CH=CH2

$$+H \longrightarrow \begin{cases} R^{1} \\ SiO \longrightarrow SiH \\ R^{3} \end{bmatrix}_{m} R^{4}$$

$$+GO \longrightarrow X \longrightarrow \begin{cases} R^{1} \\ SiO \longrightarrow Si \\ R^{3} \end{bmatrix}_{m} R^{2}$$

$$X \longrightarrow CO \longrightarrow NH \longrightarrow Y \longrightarrow NH$$

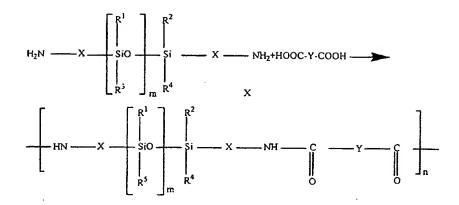
$$R^{1} \longrightarrow R^{2}$$

$$R^{2} \longrightarrow R^{2}$$

$$R^{3} \longrightarrow R^{4}$$

dans lesquels X^1 - $(CH_2)_2$ - correspond au X défini ci-dessus et Y, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et m sont tels que définis ci-dessus ;

- soit par réaction d'un silicone à extrémités α , $\omega\text{-NH}_2$ et d'un diacide de formule HOOC-Y-COOH selon le schéma réactionnel suivant :



Dans ces polyamides de formule (III) ou (IV), m est de préférence dans la gamme de 1 à 700, de préférence de 15 à 500 et mieux encore de 15 à 45, et n est en particulier dans la gamme de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25,

X est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 30 atomes de carbone, en particulier 3 à 10 atomes de carbone, et

- Y est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations, ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier de 6 atomes de carbone.

Dans les formules (III) et (IV), le groupe alkylène représentant X ou Y peut éventuellement contenir dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

- 1°) 1 à 5 groupes amides, urée ou carbamate,
- 2°) un groupe cycloalkyle en C5 ou C6, et

10

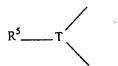
15

3°) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en C_1 à C_3 .

Dans les formules (III) et (IV), les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_6 ,
- un à trois groupes alkyles en C1 à C40,
- 10 un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en C_1 à C_3 ,
 - un groupe hydroxyalkyle en C_1 à C_3 , et
 - un groupe aminoalkyle en C_1 à C_6 .

Dans ces formules (III) et (IV), Y peut 15 aussi représenter :



où \mathbb{R}^5 représente une chaîne polyorganosiloxane, et \mathbb{T} représente un groupe de formule :

20

dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et \mathbb{R}^{10} est un atome

d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R^1 , R^2 , R^3 et R^4 .

Dans les formules (III) et (IV), R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent de préférence, indépendamment, un groupe alkyle en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$ ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

Comme on l'a vu précédemment, le polymère peut comprendre des motifs de formule (III) ou (IV) identiques ou différents.

Ainsi, le polymère peut être un polyamide contenant plusieurs motifs de formule (III) ou (IV) de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la formule :

$$\left[C(0) - X - \left[\begin{matrix} R^1 \\ I \\ J \\ I \end{matrix} \right]_{m_1}^{R^2} - X - C(0) - NH - Y - NH \right]_{n} \left[C(0) - X + \left[\begin{matrix} R^1 \\ I \\ I \end{matrix} \right]_{m_2}^{R^2} - X - C(0) - NH - Y - NH \right]_{p}$$

dans laquelle X, Y, n, R^1 à R^4 ont les significations données ci-dessus, m_1 et m_2 qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et p est un nombre entier allant de 2 à 300.

Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les motifs peuvent être non seulement de longueurs différentes mais aussi de structures chimiques différentes, par exemple ayant des Y

10

15

20

différents. Dans ce cas, le copolymère peut répondre à la formule :

$$-\left(C(0) - X - \left(\frac{SO}{1}\right) - \frac{R^2}{1} - X - C(0) - NH - Y - NH\right) - \left(C(0) - X - \left(\frac{SO}{1}\right) - \frac{R^2}{1} - X - C(0) - NH - Y^4 - NH\right) - \left(\frac{SO}{1}\right) - \left(\frac{SO}{1}\right) - \frac{R^2}{1} - \left(\frac{SO}{1}\right) - \frac{R^2}{1} - \frac{$$

5

10

15

dans laquelle R^1 à R^4 , X, Y, m_1 , m_2 , n et p ont les significations données ci-dessus et Y^1 est différent de Y mais choisi parmi les groupes définis pour Y. Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

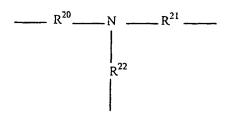
Dans ce premier mode de réalisation de l'invention, l'agent gélifiant peut être aussi constitué par un copolymère greffé. Ainsi, le polyamide à unités silicone peut être greffé et éventuellement réticulé par des chaînes silicones à groupes amides. De tels polymères peuvent être synthétisés avec des amines trifonctionnelles.

Dans ce cas, le copolymère peut comprendre 20 au moins un motif de formule :

Dans la formule (VII), on préfère que :

- p soit dans la gamme de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,
 - R11 à R18 soient des groupes méthyle,
- T réponde à l'une des formules suivantes :

dans lesquelles R¹⁹ est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour R¹ à R⁴, et R²⁰, R²¹ et R²² sont indépendamment des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la formule :



- 10 en particulier avec R^{20} , R^{21} et R^{22} représentant $-CH_2-CH_2-$,
 - m_1 et m_2 soient dans la gamme de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,
 - X^1 et X^2 représentent $(CH_2)_{10}$ -, et
- Y représente -CH₂-.

Ces polyamides à motif silicone greffé de formule (VII) peuvent être copolymérisés avec des

polyamides-silicones de formule (II) pour former des copolymères blocs, des copolymères alternés ou des copolymères aléatoires. Le pourcentage en poids de motifs silicone greffé (VII) dans le copolymère peut aller de 0,5 à 30% en poids.

Selon l'invention, comme on l'a vu précédemment, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être présentes dans des chaînes greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître individuellement ou en segments.

Selon l'invention, les polyamides à base de siloxanes préférés sont :

- les polyamides de formule (III) où m est de 15 à 50 ;
- les mélanges de deux ou plusieurs polyamides dans lesquels au moins un polyamide a une valeur de m dans la gamme de 15 à 50 et au moins un polyamide a une valeur de m dans la gamme de 30 à 50 ;
 - des polymères de formule (V) avec m_1 choisi dans la gamme de 15 à 50 et m_2 choisi dans la gamme de 30 à 500 avec la partie correspondant à m_1 représentant 1 à 99% en poids du poids total du polyamide et la partie correspondant à m_2 représentant 1 à 99% en poids du poids total du polyamide ;
- des mélanges de polyamide de formule (III)
 30 combinant

10

15

20

- 1) 80 à 99% en poids d'un polyamide où n est égal à 2 à 10, en particulier 3 à 6, et
- 2) 1 à 20% d'un polyamide où n est dans la gamme de 5 à 500, en particulier de 6 à 100 ;
- des polyamides répondant à la formule (VI) où au moins l'un des Y et Y¹ contient au moins un substituant hydroxyle.
 - des polyamides de formule (III) synthétisés avec au moins une partie d'un diacide activé (chlorure, dianhydride ou diester de diacide) au lieu du diacide ;
 - des polyamides de formule (III) où X représente (CH $_2$) $_3$ ou (CH $_2$) $_{10}$; et
 - οù les (III) formule - des polyamides de chaîne une terminés par polyamides sont monofonctionnelle choisie dans le groupe constitué des amines monofonctionnelles, des acides monofonctionnels, des alcools monofonctionnels, incluant les acides gras, les alcools gras et les amines grasses, tels que par exemple l'octylamine, l'octanol, l'acide stéarique et l'alcool stéarylique.

Selon l'invention, les extrémités des chaînes du polymère peuvent être terminées par :

- un groupe ester d'alkyle en C_1 à C_{50} en introduisant en cours de synthèse un monoalcool en C_1 en C_{50} ,
- un groupe amide d'alkyle en C_1 à C_{50} en prenant comme stoppeur un monoacide si la silicone est α , ω -diaminée, ou une monoamine si la silicone est α , ω -diacide carboxylique.

30

10

15

20

Selon variante une de réalisation de l'invention, on peut utiliser un copolymère de polyamide silicone et de polyamide hydrocarboné, soit un copolymère comportant des motifs de formule (III) ou (IV) et des motifs polyamide hydrocarboné. Dans ce cas, les motifs polyamide-silicone peuvent être disposés aux extrémités du polyamide hydrocarboné.

Des agents gélifiants à base de polyamide contenant des silicones peuvent être produits par 10 amidation silylique de polyamides à base de dimère d'acide gras. Cette approche implique la réaction de sites acides libres existant sur un polyamide comme sites terminaux, avec des oligosiloxanes-monoamine et/ou des oligosiloxanes-diamines (réaction 15 d'amidation), ou alternativement avec des oligosiloxanes alcools ou des oligosiloxanes diols (réaction d'estérification). La réaction d'estérification nécessite la présence de catalyseurs acides, comme il est connu dans la technique. Il est souhaitable que le polyamide ayant des sites acides 20 libres, utilisés pour la réaction d'amidation d'estérification, ait un nombre relativement élevé de terminaisons acides (par exemple des polyamides ayant des indices d'acide élevés, par exemple de 15 à 20).

Pour l'amidation des sites acides libres des polyamides hydrocarbonés, des siloxanes diamines avec 1 à 300, plus particulièrement 2 à 50, et mieux encore 2, 6, 9, 5, 12, 13,5, 23 ou 31 groupes siloxanes, peuvent être utilisés pour la réaction avec des polyamides hydrocarbonées à base de dimères d'acide gras. On préfère des siloxanes diamines ayant 13,5

5

25

groupes siloxanes et les meilleurs résultats sont obtenus avec la siloxane-diamine ayant 13,5 groupes siloxane et des polyamides contenant des indices élevés de groupes terminaux acides carboxyliques.

Les réactions peuvent être effectuées dans le xylène pour extraire l'eau produite de la solution par distillation azéotropique, ou à des températures plus élevées (autour de 180 à 200°C) sans solvant. Typiquement, l'efficacité de l'amidation et les taux de réaction diminuent lorsque le siloxane diamine est plus long, c'est-à-dire lorsque le nombre de groupes siloxanes est plus élevé. Des sites amines libres peuvent être bloqués après la réaction d'amidation initiale des diaminosiloxanes en les faisant réagir avec soit un siloxane acide, soit un acide organique tel que l'acide benzoïque.

Pour l'estérification des sites acides libres sur les polyamides, ceci peut être réalisé dans le xylène bouillant avec environ 1% en poids, par rapport au poids total des réactifs, d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur.

Ces réactions effectuées sur les groupes acides carboxyliques terminaux du polyamide conduisent à l'incorporation de motifs silicone seulement aux extrémités de la chaîne de polymère.

On peut aussi préparer un copolymère de polyamide-silicone, en utilisant un polyamide à groupes amines libres, par réaction d'amidation avec un siloxane contenant un groupe acide.

On peut encore préparer un agent gélifiant à base de copolymère entre un polyamide hydrocarboné et

10

15

20

25

transamidation d'un par siliconé, polyamide exemple constituant un par polyamide ayant éthylène-diamine, par une oligosiloxane- α , ω -diamine, à température élevée (par exemple 200 à 300°C), pour effectuer une transamidation de sorte que le composant éthylène diamine du polyamide d'origine est remplacé par l'oligosiloxane diamine.

Le copolymère de polyamide hydrocarboné et de polyamide-silicone peut encore être un copolymère greffé comportant un squelette de polyamide hydrocarboné avec des groupes oligosiloxane pendants.

Ceci peut être obtenu par exemple :

- par hydrosilylation de liaisons insaturées dans des polyamides à base de dimères d'acides gras ;
- 15 par silylation des groupes amides d'un polyamide ; ou
 - par silylation de polyamides insaturés au moyen d'une oxydation, c'est-à-dire en oxydant les groupes insaturés en alcools ou diols, pour former des groupes hydroxyle que l'on fait réagir avec des acides siloxane carboxyliques ou des siloxanes-alcools. On peut aussi époxyder les sites oléfiniques des polyamides insaturés puis faire réagir les groupes époxy avec des siloxanes-amines ou des siloxanes-alcools.
 - Selon un second mode de réalisation de l'invention, l'agent gélifiant est constitué par un homopolymère ou copolymère comportant des groupes uréthane ou urée.

Comme précédemment, le polymère peut comporter des motifs polyorganosiloxanes contenant deux ou plusieurs groupes uréthanes et/ou urées, soit dans

10

20

le squelette du polymère, soit sur des chaînes latérales ou comme groupes pendants.

Les polymères comportant au moins deux groupes uréthanes et/ou urées dans le squelette peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule suivante :

dans laquelle les R¹, R², R³, R⁴, X, Y, m et n ont les significations données ci-dessus pour la formule (I), et U représente -O- ou -NH-, afin que :

corresponde à un groupe uréthane ou urée.

Dans cette formule (VIII), Y peut être un groupe alkylène, en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, substitué éventuellement par un groupe alkyle en C_1 à C_{15} ou un groupe aryle en C_5 à C_{10} . De préférence, on utilise un groupe - $(CH_2)_6$ -.

Y peut aussi représenter un groupe cycloaliphatique ou aromatique en C₅ à C₁₂ pouvant être substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₅ ou un groupe aryle en C₅ à C₁₀, par exemple un radical choisi parmi le radical méthylène-4-4-biscyclohexyle, le radical dérivé de l'isophorone diisocyanate, les 2,4 et 2,6-tolylènes, le 1,5-naphtylène, le p-phénylène et le

15

20

4,4'-biphénylène méthane. Généralement, on préfère que Y représente un radical alkylène en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, ou un radical cycloalkylène en C_4 à C_{12} .

y peut aussi représenter une séquence polyuréthane ou polyurée correspondant à la condensation de plusieurs molécules de diisocyanate avec une ou plusieurs molécules de coupleurs du type diol ou diamine. Dans ce cas, Y comprend plusieurs groupes uréthane ou urée dans la chaîne alkylène.

Il peut répondre à la formule :

dans laquelle B¹ est un groupe choisi parmi les groupes 15 donnés ci-dessus pour Y, U est -O- ou -NH-, et B² est choisi parmi :

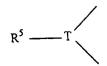
- les groupes alkylène en C₁ à C₄₀, linéaires ou ramifiés, qui peuvent porter éventuellement un groupe ionisable tel qu'un groupe acide carboxylique ou sulfonique, ou un groupe amine tertiaire neutralisable ou quaternisable,
- ullet les groupes cycloalkylène en C_5 à C_{12} , éventuellement porteurs de substituants alkyle, par exemple un à trois groupes méthyle ou éthyle, ou alkylène, par exemple le radical du diol : cyclohexane diméthanol,
- ullet les groupes phénylène pouvant éventuellement être porteurs de substituants alkyles en C_1 à C_3 , et

5

10

20

• les groupes de formule :



dans laquelle T est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote et \mathbb{R}^5 est une chaîne polyorganosiloxane ou une chaîne alkyle en C_1 à C_{50} , linéaire ou ramifiée.

T peut représenter par exemple :

10 ou

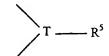
20

avec w étant un nombre entier allant de 1 à 10 et \mathbb{R}^5 étant une chaîne polyorganosiloxane.

Lorsque Y est un groupe alkylène, en C_1 en C_{40} linéaire ou ramifié, on préfère les groupes - $(CH_2)_2$ - et - $(CH_2)_6$ -.

Dans la formule donnée ci-dessus pour Y, d peut être un entier allant de 0 à 5, de préférence de 0 à 3, de préférence encore égal à 1 ou 2.

De préférence B^2 est un groupe alkylène en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, en particulier $-(CH_2)_2$ -ou $-(CH_2)_6$ -, ou le groupe :

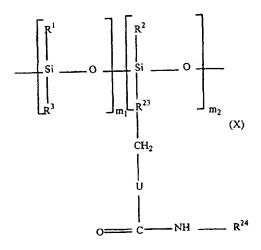


avec R⁵ étant une chaîne polyorganosiloxane.

Comme précédemment, le polymère constituant l'agent gélifiant peut être formé de motifs silicone uréthane et/ou silicone-urée de longueur et/ou de constitution différentes, et se présenter sous la forme de copolymères blocs, séquencés ou aléatoires.

Selon l'invention, le silicone peut aussi comporter les groupes uréthane et/ou urée non plus dans le squelette mais en ramifications latérales.

Dans ce cas, le polymère peut comprendre 10 au moins un motif de formule :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , m_1 et m_2 ont les significations données ci-dessus pour la formule (I),

- U représente O ou NH,
- R^{23} représente un groupe alkylène en C_1 à C_{40} , comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, ou un groupe phénylène, et
- R^{24} est choisi parmi les groupes alkyle en C_1 à C_{50} , linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou

20

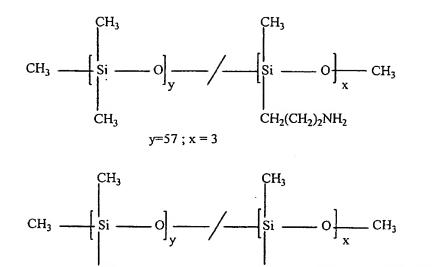
insaturés, et les groupes phényle éventuellement substitués par un à trois groupes alkyles en C_1 à C_3 .

Les polymères comportant au moins un motif de formule (X) contiennent des unités siloxanes et des 5 groupes urées ou uréthanes, et ils peuvent être utilisés comme agents gélifiants dans les compositions de l'invention.

Les polymères siloxanes peuvent avoir un seul groupe urée ou uréthane par ramification ou peuvent avoir des ramifications à deux groupes urée ou uréthane, ou encore contenir un mélange de ramifications à un groupe urée ou uréthane et de ramifications à deux groupes urée ou uréthane.

Ils peuvent être obtenus à partir de polysiloxanes ramifiés, comportant un ou deux groupes amino par ramification, en faisant réagir ces polysiloxanes avec des monoisocyanates.

A titre d'exemples de polymères de départ de ce type ayant des ramifications amino et diamino, on 20 peut citer les polymères répondant aux formules suivantes:



Dans ces formules, le symbole "/" indique que les segments peuvent être de longueurs différentes et dans un ordre aléatoire, et R représente un groupe aliphatique linéaire ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone et mieux encore 1 à 3 atomes de carbone.

De tels polymères à ramification peuvent être formés en faisant réagir un polymère siloxane, ayant au moins trois groupes amino par molécule de avec un composé ayant un seul groupe monofonctionnel (par exemple un acide, un isocyanate ou isothiocyanate) pour faire réagir monofonctionnel avec l'un des groupes amino et former groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Les groupes amino peuvent être sur des chaînes latérales s'étendant de la chaîne principale du polymère siloxane de sorte que les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont formés sur

10

ces chaînes latérales, ou bien les groupes amino peuvent être aux extrémités de la chaîne principale de sorte que les groupes capables d'interaction hydrogène seront des groupes terminaux du polymère.

Comme mode opératoire pour former un polymère contenant des unités siloxanes et des groupes capables d'établir des interactions hydrogène, on peut citer la réaction d'une siloxane diamine et d'un disocyanate dans un solvant siliconé de façon à fournir directement un gel. La réaction peut être exécutée dans un fluide siliconé, le produit résultant étant dissous dans le fluide siliconé, à température élevée, la température du système étant ensuite diminuée pour former le gel.

Les polymères préférés pour l'incorporation dans les compositions selon la présente invention, sont des copolymères siloxanes-urées qui sont linéaires et qui contiennent des groupes urées comme groupes capables d'établir des interactions hydrogène dans le squelette du polymère.

A titre d'illustration d'un polysiloxane terminé par quatre groupes urées, on peut citer le polymère de formule :

$$H_{3}C \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow O \xrightarrow{CH_{3}} Si \longrightarrow CH_{3}$$

$$C_{3}H_{4} \longrightarrow C_{2}H_{4} \longrightarrow C_{2}H_{4} \longrightarrow NHC(O)N(Pb)H$$

$$C(O)N(Pb)H \longrightarrow C(O)N(Pb)H$$

$$(XI)$$

25

5

10

15

où Ph est un groupe phényle et n est un nombre de 0 à 300, en particulier de 0 à 100, par exemple de 50.

Ce polymère est obtenu par réaction du polysiloxane à groupes amino suivant :

 H_3C — Si — O — Si — O — Si — CH_3 CH_3 — CH_3 — C_3H_6 — CH_3 — C_3H_6 — C_2H_4 — NH — C_2H_4 — NH

(n-50)

avec l'isocyanate de phényle.

Les polymères de formule (VIII) comportant des groupes urées ou uréthanes dans la chaîne du polymère siliconé peuvent être obtenus par réaction entre un silicone à groupes terminaux α, ω -NH₂ ou -OH, de formule :

$$H_2N \longrightarrow X \longrightarrow \begin{cases} R_1 & R_2 \\ SiO \longrightarrow m & Si \longrightarrow X \longrightarrow NH_2 \end{cases}$$
 $R_3 & R_4 & ...$

15

20

5

dans laquelle m, R¹, R², R³, R⁴ et X sont tels que définis pour la formule (I), et un disocyanate OCN-Y-NCO où Y a la signification donnée dans la formule (I); et éventuellement un coupleur diol ou

diamine de formule $H_2N-B^2-NH_2$ ou $HO-B^2-OH$, où B^2 est tel que défini dans la formule (IX).

Suivant les proportions stoechiométriques entre les deux réactifs, diisocyanate et coupleur, on pourra avoir pour Y la formule (IX) avec d égal 0 où d égal 1 à 5.

Comme dans le cas des polyamides silicones de formule (II) ou (III), on peut utiliser dans l'invention des polyuréthanes ou des polyurées silicones ayant des motifs de longueur et de structure différentes, en particulier des motifs de longueurs différentes par le nombre d'unités silicones. Dans ce cas, le copolymère peut répondre par exemple à la formule :

dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X, Y et U sont tels que définis pour la formule (VIII) et m_1 , m_2 , n et p sont tels que définis pour la formule (V).

On peut obtenir également des polyuréthanes ou polyurées silicones ramifiés en utilisant à la place du diisocyanate OCN-Y-NCO, un triisocyanate de formule :

25

20

1er dépôt

53

On obtient ainsi une polyuréthane ou polyurée silicone ayant des ramifications comportant une chaîne organosiloxane avec des groupes capables : d'établir des interactions hydrogène. Un tel polymère comprend par exemple un motif répondant à la formule :

10

dans laquelle X^1 et X^2 qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (I), n est tel que défini dans la formule (I), Y et T sont tels que définis dans la formule (I), R^{11} à R^{18} sont des groupes choisis dans le même groupe que les

 R^1 à R^4 , m_1 et m_2 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

Comme dans le cas des polyamides, ce copolymère peut comporter aussi des motifs polyuréthanes silicones sans ramification.

Dans ce second mode de réalisation de l'invention, les polyurées et les polyuréthanes à base de siloxanes préférés sont :

- les polymères de formule (VIII) où m est de 15 à 50 ;
 - les mélanges de deux ou plusieurs polymères dans lesquels au moins un polymère a une valeur de m dans la gamme de 15 à 50 et au moins un polymère a une valeur de m dans la gamme de 30 à 50 ;
 - des polymères de formule (XII) avec m_1 choisi dans la gamme de 15 à 50 et m_2 choisi dans la gamme de 30 à 500 avec la partie correspondant à m_1 représentant 1 à 99% en poids du poids total du polymère et la partie correspondant à m_2 représentant 1 à 99% en poids du poids total du polymère ;
 - des mélanges de polymère de formule (VIII) combinant
- 80 à 99% en poids d'un polymère où n est égal à
 25 2 à 10, en particulier 3 à 6, et
 - 2) 1 à 20% d'un polymère où n est dans la gamme de 5 à 500, en particulier de 6 à 100,
 - des copolymères comprenant deux motifs de formule (VIII) où au moins l'un des Y contient au moins un substituant hydroxyle ;

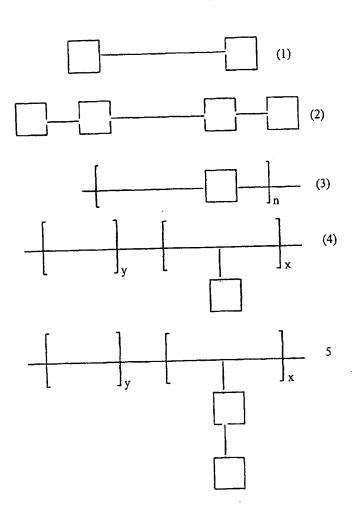
15

- des polymères de formule (VIII) synthétisés avec au moins une partie d'un diacide activé (chlorure, dianhydride ou diester de diacide) au lieu du diacide ;
- des polymères de formule (VIII) où X représente $-(CH_2)_3$ - ou $-(CH_2)_{10}$ - ; et 5
 - des polymères de formule (VIII) où les polymères sont terminés par une chaîne monofonctionnelle choisie dans le groupe constitué des amines monofonctionnelles, alcools monofonctionnels, des acides monofonctionnels, incluant les acides gras, les alcools gras et les amines grasses, tels que par exemple l'octylamine, l'octanol, l'acide stéarique et l'alcool stéarylique.

Comme dans le cas des polyamides, on peut utiliser dans l'invention des copolymères de 15 polyuréesilicone polyuréthane -ou de polyuréthane ou polyurée hydrocarboné en réalisant la réaction de synthèse du polymère en présence d'une séquence α , ω -difonctionnelle de nature non silicone, une polyéther par exemple un polyester, un 20 polyoléfine.

Comme on l'a vu précédemment, les agents homopolymères des constitués par gélifiants copolymères de l'invention peuvent avoir des motifs siloxanes dans la chaîne principale du polymère et des 25 groupes capables d'établir des interactions hydrogène, soit dans la chaîne principale du polymère ou aux extrémités de celle-ci, soit sur des chaînes latérales ou ramifications de la chaîne principale. Ceci peut correspondre aux cinq dispositions suivantes :

30



dans lesquelles, la ligne continue est la chaîne principale du polymère siloxane et les carrés représentent les groupes capables d'établir des interactions hydrogène.

Dans le cas (1), les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés aux extrémités de la chaîne principale. Dans le cas (2), deux groupes capables d'établir des interactions

hydrogène, sont disposés à chacune des extrémités de la chaîne principale.

Dans le cas (3), les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés à l'intérieur de la chaîne principale dans des motifs répétitifs.

Dans les cas (4) et (5), il s'agit de les groupes capables lesquels dans copolymères d'établir des interactions hydrogène sont disposés sur de la chaîne principale d'une des ramifications première série de motifs qui sont copolymérisés avec des motifs ne comportant pas de groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Les valeurs n, x y sont telles que le polymère présente les propriétés voulues en tant qu'agent gélifiant de phases grasses à base d'huile siliconée.

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide contenant au moins une huile siliconée est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs des polymères mentionnés ci-dessus, en association avec un ou plusieurs organogélateurs non polymériques.

A titre d'exemples de polymères utilisables, on peut citer les polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 et 2 du document US-A-5 981 680.

Les polymères et copolymères utilisés dans le système gélifiant de la composition de l'invention ont avantageusement une température de ramollissement de 40°C à 190°C. De préférence, ils présentent une température de ramollissement allant de 50 à 140°C et mieux de 70°C à 120°C. Cette température de

10

15

20

25

ramollissement est plus basse que celle des polymères structurants connus, ce qui facilite la mise en oeuvre des polymères objet de l'invention permet l'emploi d'huiles, volatiles et limite les détériorations de la phase grasse liquide.

Ils présentent une bonne solubilité dans les huiles siliconées et conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes. De préférence, ils ont une masse moléculaire moyenne de 500 à 200 000, par exemple de 80 000 à 200 000, de préférence de 2 000 à 30 000.

Organogélateur non polymérique

5

10

25

30

La composition selon l'invention contient organogélateurs. Ce plusieurs ou un 15 organogélateurs permettent de renforcer les propriétés la composition, en particulier de mécaniques de résistance au cisaillement lorsqu'elle est sous forme de stick. Ce renfort se traduit par un stick qui résiste au cisaillement réalisé lors de l'application de la composition sur les lèvres ou la peau, mais aussi 20 sur les phanères. Ainsi, il est possible de fabriquer un stick de rouge à lèvres dans un diamètre de stick de 12,7 mm, diamètre qui correspond à celui habituellement utilisé dans les rouges à lèvres classiques.

Selon l'invention, la composition comprend au moins un organogélateur. Un organogélateur est défini ici comme comprenant un composé organique non-polymère dont les molécules peuvent être capables d'établir, entre elles, au moins une interaction physique conduisant à une auto-agrégation des molécules avec formation d'un réseau macromoléculaire

qui peut être responsable de tridimensionnel gélification de la phase grasse liquide. Le réseau peut résulter de la formation d'un réseau de fibrilles (due l'empilement ou l'agrégation des molécules gélification organique), immobilisant les molécules de phase grasse liquide. Selon la nature l'organogélateur, les fibrilles interconnectées ont des dimensions variables qui peuvent aller de quelques nanomètres jusqu'à 1 µm ou même plusieurs micromètres. Ces fibrilles peuvent occasionnellement se combiner pour former des rubans ou des colonnes.

"gélification" signifie Le terme épaississement du milieu qui peut conduire à une consistance gélatineuse et même à une consistance solide, rigide qui ne s'écoule pas sous son propre poids. La capacité à former ce réseau de fibrilles, et ainsi la gélification, dépend de la nature (ou de la catégorie chimique) de l'organogélateur, la nature des substituants portés par ses molécules pour catégorie chimique donnée, et la nature de la phase grasse liquide. Par exemple, cette gélification est réversible sous l'action d'un stimulus externe tel que la température.

Les interactions physiques sont diverses co-cristallisation. 25 mais peuvent exclure la Ces interactions physiques sont par exemple interactions choisies parmi des interactions hydrogène autocomplémentaires, des interactions π entre noyaux insaturés, des interactions dipolaires, et des liaisons 30 de coordination avec des dérivés organométalliques. L'établissement de ces interactions peut souvent être

10

15

favorisé par l'architecture de la molécule, par exemple par des noyaux, des insaturations, et la présence de carbone asymétrique. En général, chaque molécule d'un organogélateur peut établir plusieurs d'interaction physique avec une molécule voisine. Ainsi, dans un mode de réalisation, les molécules de l'organogélateur selon l'invention peuvent comprendre au moins un groupe capable d'établir une liaison hydrogène, par exemple au moins deux groupes capables 10 d'établir une liaison hydrogène ; au moins un noyau aromatique, par exemple au moins deux noyaux aromatiques; au moins une liaison avec insaturation éthylénique; et/ou au moins un carbone asymétrique. Les groupes capables de former une liaison hydrogène peuvent être choisis, par exemple, parmi les groupes 15 hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, benzyle, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino et biguanidino.

Les organogélateurs de l'invention peuvent 20 être solubles dans la phase grasse liquide à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Ils peuvent être solides ou liquides à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

Des organogélateurs qui peuvent être

25 utilisés dans l'invention sont, par exemple, ceux
décrits dans le document "Specialist Surfactants" édité
par D. Robb, 1997, pp. 209-263, chapitre 8, par P.
Terech [12], et les documents FR-A-2 796 276 [13] et
FR-A-2 811 552 [14]. Les organogélateurs décrits dans

30 ces documents sont par exemple choisis parmi :

- les acides carboxyliques gras hydroxylés ayant une chaîne carbonée aliphatique, linéaire ou ramifiée, contenant, dans un mode de réalisation, au moins 8 atomes de carbone tels qu'au moins 12 atomes de carbone, par exemple l'acide 12-hydroxystéarique et l'acide 12-hydroxyoléique, et leurs sels tels que les sels de métaux alcalins (en particulier les sels de Li, Na et K) et les sels de métaux alcalino-terreux (par exemple de magnésium) ou des esters de ceux-ci résultant de l'estérification par un mono-alcool ou un polyol ayant une chaîne linéaire ou cyclique, saturée ou insaturée, de 1 à 6 atomes de carbone;

- des amides d'acides carboxyliques tels que les acides tricarboxyliques, par exemple les cyclohexanetricarboxamides (voir [13]), ces amides correspondant par exemple à la formule (XV) donnée ci-après;

- des amides ou esters d'amino acides, par exemple les esters d'alanine et les amides de valine (tels que ceux décrits dans le livre "Specialist Surfactants") [12];

exemple les diamides résultant de l'action d'un N-acylamino acide avec des amines contenant de 1 à 22 atomes de carbone, tels que ceux décrits dans WO-93/23008 [15], par exemple les N-acylglutamides dans lesquels le groupe acyle est une chaîne alkyle en C_3 à C_{22} , et le dibutylamide de l'acide N-laurylglutamique, tels que le produit vendu ou fabriqué par la compagnie AJINOMOTO sous le nom GP-1;

15

20

25

- des diamides ayant des chaînes hydrocarbonées contenant chacune de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, ces chaînes hydrocarbonées étant éventuellement substituées avec des groupes ester, urée ou fluoro (voir [14]), ces diamides étant par exemple ceux de la formule (XIV) donnée ci-après; et tels que ceux résultant de la réaction de diaminocyclohexane, par exemple le transdiaminocyclohexane, et d'un chlorure d'acide;

- des amides ou amines de stéroïdes, tels que ceux des acides désoxycholique, cholique, apocholique ou lithocholique, et des sels de ceux-ci, par exemple D-17, 17-dipropyl-17a-aza-5α-homoandrostan-3β-ol ou D-17, 17-dipropyl-17a-aza-5α-homoandrostan-3β-ol ol 17a-oxy;

- des composés contenant plusieurs noyaux aromatiques (2 ou 3), tels que les dérivés anthryliques comprenant au moins deux chaînes alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple le 2,3-bis(n-2,3-bis(nle ou décyloxy) anthracène groupe comprenant un décyloxy) anthraquinone, ou cholestéryl 4-(2exemple le stéroïde, par anthryloxy)butanoate ou le cholestéryl anthraquinone-2carboxylate et des dérivés de ceux-ci ;

25 - des azobenzène stéroïdes tels que ceux décrits dans le livre "Specialist Surfactants" [12];

- des composés organométalliques, par exemple le cuivre β -dicétonate mononucléaire (le complexe de cuivre octasubstitué de bis(3,4-nonyloxybenzoyl) méthane), les tétracarboxylates de

cuivre binucléaires ou les complexes de Zn (II) de (para-carboxyphényl)porphyrine trisubstituée ;

- des tensioactifs sous forme de comprenant au moins deux chaînes alkyles linéaires ou 5 ramifiées, tels que les alkylphosphates de métal alcalin ou d'aluminium comprenant deux chaînes alkyles contenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple le sel d'aluminium de l'hexadécyl phosphate (C16DP-Al) ou le bis(2-éthylhexyl)phosphate et des sels de métal le bis(2-éthylhexyl) de celui-ci, alcalin (Na) sulfosuccinate et les sels de métal alcalin (Na) de celui-ci;
 - des benzylidène sorbitols ou alditols et des dérivés de ceux-ci, par exemple le 1,3:2,4-di-obenzylidène-D-sorbitol;
 - sont cyclodipeptides qui - des condensats cycliques de deux amino acides tels que ceux décrits dans le livre "Specialist Surfactants" [12] ;
- des composés cycliques ou des composés alkylène comprenant deux groupes urée ou uréthane tels 20 que le dialkylurée cyclohexane, ayant, par exemple la formule (XVI) donnée ci-après ;
- alkylaryliques de dérivés - des dans lesquels la chaîne alkyle cyclohexanol linéaire ou ramifiée et comprend de 1 à 22 atomes de 25 carbone, et la partie aryle est par exemple un groupe phényle, ces dérivés étant par exemple le 4-tert-butyl-1-phényl cyclohexanol;
- des calixarènes tels que ceux mentionnés dans le livre "Specialist Surfactants" [12] ; 30

10

- des associations de 2,4,6-triaminopyrimide substituées par une chaîne alkyle et d'acide dialkyl barbiturique, les chaînes alkyles de ceux-ci étant linéaires ou ramifiées et comprenant de 1 à 22 atomes de carbone :

- les organogélateurs définis dans le document WO-A-01/07007 [16] répondant à la formule générale (XVII) :

 $Q-O-W-(CHOH)_s-W^1-O-Q^1$ (XVII)

dans laquelle W et W¹ qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi $-CH_2$ - et -CO-, et dans laquelle Q et Q¹ qui peuvent être identiques ou différents, sont une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées ou insaturées, linéaires ou ramifiées, contenant au moins 6 atomes de carbone, et dans laquelle s est un entier de 2 à 4; tels que les composés dans lesquels $W = W^1 = -CH_2$ - et s = 2 et les composés dans lesquels $W = W^1 = -CO$ - et s = 4;

- des dérivés de gluconamide tels que ceux décrits dans l'article R.J.H. Hafkamp, Chem. Commun., (1997), pages 545-46 [17], et dans l'article J. Org. Chem., vol.64, n°2; 412-26 (1999) [18], répondant à la formule (XVIII):

 R^{25} -NH-CO- $\left[CH(OH)\right]_4$ -CH₂ R^{26} (XVIII)

10

15

R²⁵ est une laquelle dans hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées ou insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple octyle, cette chaîne hydrocarbonée pouvant comprendre éventuellement au moins un hétéro atome tel que N, O et S, et dans laquelle R²⁶ représente -O-CO-R²⁷ ou $-0-R^{27}$ avec R^{27} étant choisi parmi les chaînes alkyle linéaires et ramifiées contenant de 1 à 20 atomes de carbone, les chaînes cycloaliphatiques en C_5 - C_8 et les aromatiques, les hétérocycles chaînes comprenant des atomes de N, O ou S, et par exemple les composés dans lesquels R^{26} est un hétérocycle en $C_5 - C_8$ saturé ou insaturé comprenant un atome N, O ou S tel que R²⁶ représente le groupe imidazolyle,

- des dérivés éther cycliques des composés de formule (XVIII) ayant la formule (XIX) :

$$R^{25}$$
-NH-CO CH₂- R^{26} (XIX)

20

25

10

dans laquelle R^{25} et R^{26} ont la même signification que dans la formule (XVIII) ;

à condition que R^{25} et R^{26} soient tels qu'ils permettent la gélification de la phase grasse liquide ;

- des dérivés diamides, diurées ou diuréthanes d'amino acides tels que :

a) les bis oxalylamides d'aminoacides cités dans l'article de M. Jokic, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pages 1723-24 (1995) [19], de formule :

$HOCO-CH(R^{28})-NH-CO-CO-NH-CH(R^{29})-COOH$ (XX)

dans laquelle R²⁸ et R²⁹ qui peuvent être identiques ou différents, sont un groupe caractéristique de l'aminoacide, choisi par exemple parmi :

$\hbox{-CH$_2$-CH$(CH$_3)$_2$; -C$_6H_5$; -CH$_2$-C$_6H_5$; -CH$(CH$_3)$_2$;}$

b) les dérivés amides et urées d'ester de lysine tels que ceux mentionnés dans l'article de K. Hanabusa, Chemistry Letters, pp. 1070-71, 2000 [20], tels que l'ester éthylique ou méthylique de Nº-lauroyl-Nº-stéaryl aminocarbonyl-L-lysine et des dérivés ayant la formule :

20

25

5

10

C_{11} - H_{23} -CO-NH- $(CH_2)_4$ - $CH(COOR^{30})$ -NH-CO- R^{31}

dans laquelle $R^{30}=-CH_3$ ou $-C_2H_5$ et $R^{31}=-NH-(CH_2)_{17}-CH_3$ ou $-NH-(CH_2)_n-CH_3$ avec n=1 à 30.

c) des dérivés diamides d'acides benzène dicarboxylique et de valine tels que ceux mentionnés dans l'article de K. Hanabusa, Chemistry Letters, pp. 767-8, 1999 [21], répondant par exemple aux formules :

dans lesquelles -L-Val- représente :

·-NH-CH CH(CH₃)₂) -CO-;

5

- des monoalkyloxamides tels que ceux décrits par X. Luo, Chem. Commun., pp. 2091-92, 2000 [22], par exemple de formule :

R³²-NH-CO-CO-NH-R³³

10

15

20

dans laquelle R³² et R³³ qui peuvent être identiques ou différents, sont une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques ayant de 1 à 30 atomes de carbone; et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que 0, N et S;

- des bolaamphiphiles à tête 1-glucosamide comme le N, N'-bis(β -D-glucopyranosyl) alcane-1, n-dicarboxamide, tels que les composés mentionnés dans

l'article de T. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 119, pp. 2812-18, 1997 [23], répondant à la formule (XXI) :

$$R^{34}O$$
 OR^{34}
 OR^{34}

5

dans laquelle n est un entier de 2 à 30, R^{34} est -H ou -CO- R^{35} dans laquelle R^{35} est un groupe alkyle en C_1 - C_{20} , par exemple le composé dans lequel R^{34} représente -CO- CH_3 ;

10

- des bolaamphiphiles amides dérivés d'amido acides mentionnés par K. Hanabusa, Adv. Mater., 9, n°14, 1997, pp. 1095-1097 [24], répondant aux formules :

$$R^{36}\text{O-CO-NH-CH-CO-NH} \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2)_{12} \\ CH_2)_{12} \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \\ CH_2-CH_2-CH_3, \text{ et } \\ CH_3-CH_2-CO-NH-CH-CO-NH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3-CH_2-CO-NH-CH-CO-NH \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_5 \\$$

- les sels alkyl-2-ammonium-2isobutylacétate p-toluène sulfonates tels que ceux décrits par K. Hanabusa, Colloïd Polym. Sci., 276, pp. 252-59, 1998 [25], répondant à la formule (XXII) :

5

p-CH₃-C₈H₄-SO₃- +H₃N-CH(R³⁷)-CO-OR³⁸ (XXII)

dans laquelle R37 représente :

-CH₂-CH-(CH₃)₂ (leucine), -CH-(CH₃)₂ (L-valine),

-CH-CH $_2$ -CH $_3$ (L-isoleucine), -CH $_2$ -C $_6$ H $_5$ (L-phénylalanine),

l CH₃

-CH₂-CH₂-C-O-CH₂-(CH₂)₁₀-CH₃ (ester d'acide L glutamique)

10

R³⁸ représente :

 $-CH_2-(CH_2)_n-CH_3$ avec n = 4 à 12, ou $-(CH_2)_2-CH-(CH_2)_3-CH-(CH_3)_2$ CH_2

15

- les esters gras de cellobiose tels que ceux mentionnés dans WO-A-00/61080 [26] et WO-A-00/61081 [27] de formule (XXIII) :

dans laquelle $R^{39} = -CO - R^{40}$ et R^{40} représente un groupe alkyle ou alkylène de 5 à 12 atomes de carbone ;

- les organogélateurs ayant deux groupes urée et deux groupes carbamate mentionnés dans US-A-6,156,325 [28] de formule (XXIV) :

10

15

dans laquelle R^{41} est un groupe alkyle de 4 à 42 atomes de carbone contenant éventuellement des atomes d'oxygène, et R^{42} et R^{43} qui peuvent être identiques ou différents, représentent des groupes alkylène en C_2 à C_{20} , cycloalkylène en C_5 à C_{10} ou cycloarylène en C_5 à C_{10} ;

- des diamides de formule (XXV) ou (XXVI) :

1er dépôt

Modifiée le 14/0

72

R⁴⁴-X-CO-NH-R⁴⁵-NH-CO-X-R⁴⁴

(XXV)

ou

R44-CO-NH-R45-NH-CO-R44

(XXVI)

dans lesquelles les R44 qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou les R44 ramifiée en C8-C60, le ou comprenant éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si, R45 est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en C_1 à C_{50} et les groupes arylène en C₅ à C₈ éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₄, et X représente -O- ou -NH-.

On peut aussi utiliser des mélanges des différents organogélateurs décrits ci-dessus.

Selon de réalisation, un mode choisi parmi les amides l'organogélateur est d'aminoacides tels que les N-acylamino acides et les cyclohexane tricarboxamides, et des mélanges ceux-ci.

20

25

15

10

Organogélateurs de formule (XIV)

Selon l'invention, l'organogélateur peut être un composé de formule (XIV) ci-dessous :

 R^{46} -CO-NH-A-NH-CO- R^{47} (XIV)

R⁴⁴-X-CO-NH-R⁴⁵-NH-CO-X-R⁴⁴ (XXV)

ou

R⁴⁴-CO-NH-R⁴⁵-NH-CO-R⁴⁴

(XXVI)

dans lesquelles les R44 qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne saturée ou insaturée, linéaire ou hydrocarbonée, ou les R44 comprenant le C6-C60, en ramifiée éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si, \mathbb{R}^{45} est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en C_1 à C_{50} et les groupes arylène en C_{S} à C_{0} éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C1-C4, et X représente -O- ou -NH-.

On peut aussi utiliser des mélanges des différents organogélateurs décrits ci-dessus.

réalisation, de un mode Selon parmi les amides choisi est l'organogélateur d'aminoacides tels que les N-acylamino acides et les cyclohexane tricarboxamides, mélanges des et ceux-ci.

20

15

10

Organogélateurs de formule (XIV)

Selon l'invention, l'organogélateur peut être un composé de formule (XIV) ci-dessous :

 R^{46} -CO-NH-A-NH-CO- R^{47} (XIV)

dans laquelle R46 et R47 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, en particulier 10 à 14 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle (-C₆H₅), ester (-COOR⁴⁶ avec R46 étant un groupe alkyle de 2 à 12 atomes de carbone), amide (-CONHR48 avec R48 tel que défini ci-dessus), uréthane (-OCONHR48 avec R48 tel que défini ci-dessus), et urée (-NHCONHR48 avec R48 tel que défini ci-dessus); et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 15 hétéro atomes choisis parmi O, S et N; et/ou éventuellement substituées avec 1 à d'halogène, en particulier des atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle,

à condition que R^{46} et R^{47} ne soient pas tous 20 deux un atome d'hydrogène, et

choisi parmi Α est les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, cycliques et ramifiées, contenant de 1 à 18 atomes de carbone, par exemple de 2 à 12 atomes de carbone, en particulier de 4 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituées par au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle $(-C_6H_5)$, ester $(-COOR^{48})$, amide $(-CONHR^{48})$, uréthane (-OCONHR⁴⁸) et urée (-NHCONHR⁴⁸); et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N; et/ou éventuellement substituées par

1 à 4 atomes d'halogène, tels que les atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle.

Dans la formule (XIV), l'expression "chaîne hydrocarbonée insaturée" signifie une chaîne qui comprend au moins une double liaison C=C ou au moins une triple liaison C=C, la chaîne pouvant aussi être éventuellement substituée avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle, ester, amide, uréthane et urée; et/ou comprendre éventuellement au moins un hétéro atome choisi parmi O, S et N; et/ou être éventuellement substituée avec au moins un atome de fluor et/ou un radical hydroxyle. L'expression "chaîne hydrocarbonée comprenant un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote" dans la formule (XIV) inclut en particulier une chaîne hydrocarbonée comprenant un groupe carbonyle (C=O), amine (-NH2 ou -NH-), thiol (-SH), thioéther ou éther.

Les composés correspondent par exemple à la formule (XIV) dans laquelle :

- noyaux parmi les choisi est 1) - A 20 mais insaturés, saturés et hydrocarbonés, aromatiques, éventuellement ramifiés contenant de 4 à 12 atomes de carbone, par exemple de 5 à 7 atomes de les avec substitués éventuellement carbone, substituants mentionnés ci-dessus et/ou comprenant 25 éventuellement au moins un hétéro atome et/ou étant éventuellement substitués avec au moins un halogène et/ou un radical hydroxyle;
- R⁴⁶ et R⁴⁷ qui peuvent être identiques ou 30 différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et des chaînes hydrocarbonées choisies parmi les chaînes

saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 10 à 16 atomes de carbone, par exemple de 12 à 14 atomes de carbone, en particulier une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire; ou

2) - A est une chaîne hydrocarbonée saturée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées saturées, linéaires et ramifiées contenant de 2 à 18 atomes de carbone, par exemple 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituées par les substituants mentionnés ci-dessus, et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome et/ou étant éventuellement substituée avec au moins un halogène et/ou un radical hydroxyle;

- R⁴⁶ et R⁴⁷ qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes linéaires, insaturées, et hydrocarbonées saturées chaînes cycliques telles que des ramifiées et hydrocarbonées saturées linéaires contenant de 10 à 20 atomes de carbone, par exemple de 11 à 18 atomes de carbone, et en particulier 16 atomes de carbone ; ou alternativement

3) - A est choisi parmi des noyaux aryle et aralkyle contenant de 4 à 12 atomes de carbone, par exemple de 5 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitués par les substituants mentionnés ci-dessus et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome et/ou éventuellement substitué avec au moins un halogène et/ou un radical hydroxyle;

- R^{46} et R^{47} qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et

5

10

15

20

25

des chaînes hydrocarbonées choisies parmi les chaînes hydrocarbonées saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, par exemple une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire, contenant de 6 à 18 atomes de carbone, par exemple de 10 à 16 atomes de carbone.

A peut être par exemple un radical divalent éthylène, propylène, cyclohexylène, tel que isobutylène, pentylène, isopropylène, butylène, dodécanylène, benzylène, dodécylène, hexylène, méthylphénylène, bis-phénylène phénylène, naphthalène.

Les radicaux R⁴⁶ et R⁴⁷ peuvent être choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux pentyle, hexyle, décyle, undécyle, dodécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, 3-dodécyloxypropionyle, 3-octadécyloxypropionyle, 3-octadécyloxypropionyle, 11-hydroxyheptadécyle.

Dans un mode de réalisation, R^{46} et R^{47} sont identiques.

Lorsque A est cyclique, les radicaux R^{46} -CO-NH et R^{47} -CO-NH- peuvent être en position ortho, méta ou para. De plus, ils peuvent être en position cis ou trans l'un par rapport à l'autre.

Dans un mode de réalisation, les composés de formule (XIV) sont un mélange de composés cis et trans.

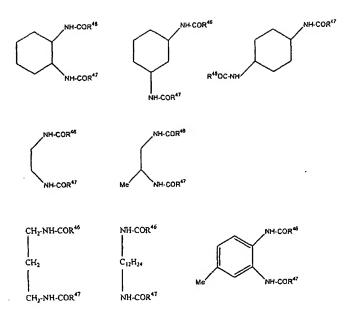
Les composés de formule (XIV) peuvent être 30 choisis parmi les composés correspondant à l'une des formules suivantes :

10

15

20





dans lesquelles \mathbb{R}^{46} et \mathbb{R}^{47} sont tels que 5 définis ci-dessus.

Parmi les composés qui peuvent être utilisés comme organogélateurs dans la composition de l'invention, on peut citer les composés suivants :

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,2-diaminocyclohexane, en particulier sous la forme trans (composé de formule (XIV) avec $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$ et A = le radical divalent 1,2-cyclohexylène, également connu comme (2-dodécanoylaminocyclohexyl) dodécanamide. Ce composé est décrit en particulier par Hanabusa K.; Angew. Chem., 108, 1997, 17, pages 2086-2088 [29];

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,3-diaminocyclohexane, en particulier sous forme trans (composé de formule (XIV) avec $R^{46} = R^{47} = n - C_{11}H_{23}$ et A = le radical divalent 1,3-

10

cyclohexylène, également connu comme (3-dodécanoylaminocyclohexyl)-dodécanamide),

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,4-diaminocyclohexane, en particulier sous forme trans (composé de formule (XIV) avec $R^{46}=R^{47}=n-C_{11}H_{23}$ et A=le radical divalent 1,4-cyclohexylène, également connu comme (4-dodécanoylaminocyclohexyl)-dodécanamide),
- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,2-éthylènediamine,

 (composé de formule (XIV) avec R⁴⁶ = R⁴⁷ = n-C₁₁H₂₃ et

 10 A = le radical divalent 1,2-éthylène, également connu

 comme (2-dodécanoylaminoéthyl)dodécanamide),
- N,N'-bis(dodécanoyl)-1-méthyl-1,2éthylènediamine, (composé de formule (XIV) avec

 R⁴⁶ = R⁴⁷ = n-C₁₁H₂₃ et A = le radical divalent 1-méthyl1,2-éthylène, également connu comme (2-dodécanoylamino2-méthyléthyl)dodécanamide),
 - N,N'-bis(dodécanoyl)-1,3-diaminopropane (composé de formule (XIV) avec $R^{46}=R^{47}=n-C_{11}H_{23}$ et A=1e radical divalent propylène, également connu comme (2-dodécanoylaminopropyl)dodécanamide),
 - N,N'-bis(dodécanoyl)-1,12-diaminododécane (composé de formule (XIV) avec $R^{46}=R^{47}=n-C_{11}H_{23}$ et A = le radical divalent 1,12-dodécylène, également connu comme (2-dodécanoylaminododécyl)dodécanamide),
- 25 N,N'-bis(dodécanoyl)-3,4-diaminotoluène (composé de formule (XIV) avec $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$ et A = 1e radical divalent 1-méthyl-3,4-phénylène, également connu comme (2-dodécanoylamino-4-méthylphényl)dodécanamide), et
- 30 des mélanges de ceux-ci.

Les composés de formule (XIV) peuvent être préparés selon des procédés bien connus de l'homme de l'art.

En particulier, ils peuvent être obtenus par réaction d'une diamine $H_2N-A-NH_2$ avec un chlorure d'acide R^{46} COCl et/ou R^{47} COCl où R^{46} et R^{47} ont les significations données ci-dessus, dans un milieu solvant organique qui est compatible pour effectuer la réaction (1 mole de chlorure d'acide est utilisée par mole de diamine si l'on désire obtenir un composé de 10 formule (XIV) contenant seulement un groupe \mathbb{R}^{46} autre qu'un atome d'hydrogène, ou 2 moles de chlorure d'acide $R^{46}COCl$ et/ou $R^{47}COCl$, si l'on désire obtenir un composé de formule (XIV) dans laquelle \mathbb{R}^{46} et \mathbb{R}^{47} sont différents d'un atome d'hydrogène). La réaction est de 15 préférence effectuée en présence d'une base capable de neutraliser la formation de HCl libéré pendant la réaction. Le diamide formé est extrait du milieu réactionnel selon les techniques d'extraction qui sont bien connues de l'homme de l'art. 20

Les composés de formule (XIV) peuvent être utilisés, seuls ou sous forme d'un mélange, dans la composition de l'invention.

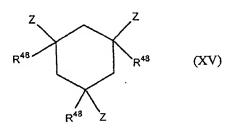
Préparation standard de composés de formule (XIV) avec $R^{46} = R^{47}$

La diamine et deux équivalents de triéthylamine sont dissous dans 50 ml de tétrahydrofurane (THF). Deux équivalents de chlorure d'acyle dissous dans THF sont ajoutés et le mélange réactionnel est chauffé au point de reflux du

tétrahydrofurane, tout en suivant la disparition du infrarouge spectroscopie d'acyle par chlorure (typiquement pour la plupart en deux heures). Le précipité est éliminé de la solution par filtration, la phase organique est concentrée et une extraction liquide/liquide est réalisée sur le composé solide obtenu. La phase organique est ensuite séchée puis est solide obtenu le produit concentrée et recristallisé.

10

Organogélateurs de formule (XV) :



15

25

dans laquelle les R^{48} qui sont identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et des chaînes hydrocarbonées, saturées, linéaires et ramifiées, lesdites chaînes hydrocarbonées contenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple de 1 à 4 atomes de carbone ;

- les Z qui sont identiques ou différents, représentent chacun un groupe choisi parmi les groupes suivants : $-CO-S-R^{49}$; $-CO-NHR^{49}$; $-NH-COR^{49}$ et $-S-COR^{49}$; dans lesquels les R49 qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi :
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupe aryle,

- un groupe aralkyle, c'est-à-dire un groupe aryle substitué par une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées saturées, linéaires et ramifiées, dans lesquelles la chaîne hydrocarbonée contient de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 10 à 18 atomes de carbone, et

- une chaîne hydrocarbonée saturée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple 10 à 18 atomes de carbone, de éventuellement substituées par au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle, ester, amide et uréthane ; et/ou comprenant éventuellement au moins un atome choisi parmi O, N ; S et hétéro éventuellement substituées avec au moins un atome de fluor et/ou un radical hydroxyle.

> R^{48} est par exemple un atome d'hydrogène. Z est par exemple le groupe -CO-NHR 49 ou -

R⁴⁹ est par exemple un groupe aryle ; un groupe aralkyle dans lequel la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, contient de 12 à 16 atomes de carbone ; ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁₁-C₁₈.

Dans un mode de réalisation, Z est un groupe $-\text{CO-NHR}^{49}$ dans lequel R^{49} est choisi parmi les groupes aryle substitués avec une chaîne alkyle en C_{11} - C_{16} , linéaire ou ramifiée, les chaînes alkyle non substituées, linéaires, en C_{11} à C_{18} et les chaînes alkyle non substituées, ramifiées en C_{11} à C_{18} .

Dans les composés de formule (XV), les trois substituants représentés par Z peuvent être en

10

15

20

25

30

NH-COR49.

conformation cis-cis, cis-trans ou trans-trans l'un par rapport à l'autre. En particulier, au moins un de ces substituants peut être placé dans une position équatoriale sur le noyau cyclohexane; par exemple tous les substituants Z sont placés en position équatoriale.

On peut aussi utiliser comme composé de formule (XV) un mélange de composés cis-cis, cis-trans et/ou trans-trans.

Parmi les composés de formule (XV) qui 10 peuvent être utilisés comme organogélateur, seuls ou sous forme de mélange, dans la composition de l'invention, on peut citer les composés suivants :

- cis-1,3,5-tris(dodécylaminocarbonyl)cyclohexane,
- cis-1,3,5-tris(octadécylaminocarbonyl)
- 15 cyclohexane,
 - cis-1,3,5-tris[N-(3,7-diméthyloctyl)-aminocarbonyl]
 cyclohexane,
 - trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris (dodécylamino-carbonyl) cyclohexane, et
- trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris-octadécylamino carbonyl) cyclohexane.

Les composés de formule (XV) sont bien connus de l'homme de l'art et peuvent être préparés par des procédés classiques.

25 Il est également possible d'ajouter à la composition un composé organique tel que décrit dans US-A-6,156,325 [28]. De tels composés incluent des urée uréthanes ayant la formule suivante :

30 R⁵⁰-O-CO-NH-R⁵¹-NH-CO-NH-R⁵²-NH-CO-NH-R⁵¹-NH-CO-OR⁵⁰

où R^{50} représente C_nH_{2n+1} ou $C_mH_{2m+1}(C_pH_{2p}O)_r$; n représente un entier ayant une valeur de 4 à 22; m représente un entier ayant une valeur de 1 à 18; p représente un entier ayant une valeur de 2 à 4; et r représente un entier ayant une valeur de 1 à 10,

R⁵¹ représente :

et R⁵² représente :

10

Comme il est évident à partir de la formule urée uréthane ci-dessus, les groupes alkyle et les parties alkyle désignés pour R⁵⁰ sont saturés.

Organogélateur de formule (XVI)

5

10

15

25

30

Selon l'invention, l'organogélateur peut être au moins un organogélateur de formule (XVI) :

R46NHCONHANHCONHR46 (XVI)

laquelle A et R^{46} ont la dans signification que celle donnée pour la formule (XIV) donnée ci-dessus, soit dans laquelle

- les R46 qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes saturées et insaturées, linéaires hydrocarbonées, ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle $(-C_6H_5)$, ester $(-COOR^{48}$ où R^{48} est tel que défini ci-dessus), amide (-CONH R^{48}), uréthane (-OCONHR48) et urée (-NHCONHR48); contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées avec 20 1 à 4 atomes d'halogène, en particulier des atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle,

à condition qu'au moins un ${\bf R}^{46}$ soit autre qu'un atome d'hydrogène, et

parmi les chaînes choisi - A est et insaturées, linéaires, hydrocarbonés, saturées cycliques et ramifiées, contenant de 1 à 18 atomes de carbone, par exemple de 2 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle ($-C_6H_5$), ester ($-COOR^{48}$), amide (-CONHR⁴⁸), uréthane (-OCONHR⁴⁸)

(-NHCONHR⁴⁸); et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N; et/ou éventuellement substituées par 1 à 4 atomes d'halogène tels que des atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle.

Selon l'invention, on préfère parmi les organogélateurs décrits ci-dessus, ceux qui sont véhiculables dans les huiles de silicone et considérés comme gélifiants de ces milieux lorsqu'ils sont utilisés seuls, sans le polymère de l'invention. Il s'agit des composés suivants :

- a) l'acide 12-hydroxystéarique, ses sels et ses dérivés esters ou amides qui sont décrits dans les documents US-A-5,480,637 [30], EP-A-616 842 [31] et EP-A-665 007 [32] comme gélifiants des huiles silicones.
- b) les amides d'acides tricarboxyliques, par exemple leurs diamides comme décrit dans US-A-5,776,494 [33].
- c) les esters et amides de N20 acylaminoacides décrits dans WO-A-93/23008 [15] et US-A5,429,816 [34], par exemple les N-acylglutamides où le
 groupe acyle est en C₈ à C₂₂, et le dibutylamide de
 l'acide N-laurylglutamique de Ajinomoto.
- d) les diurées de N-acylaminoacides comme 25 les esters méthylique ou éthylique de N^{ϵ} -lauroyl- N^{α} stéarylaminocarbonyl-L-lysine et de N^{ϵ} -lauroyl- N^{α} -n-butylamino-L-lysine de formules :

10

avec $R_1 = -NH-CH_2)_{17}-CH_3$ ou $-NH-(CH_2)_3-CH_3$

et $R_2 = -CH_3$ ou $-C_2H_5$.

Ces dérivés sont décrits par K. Hanabusa, Chemistry Letters, 2000, pp. 1070-1071 [20].

e) Les amides uréthanes de certains dipeptides comme le N-benzyloxycarbonyl-L-valyl-L-valine n-octadécylamide de formule :

10

5

décrit par K. Hanabusa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, pages 390-92 [35].

- f) Le dibenzylidène sorbitol et ses dérivés.
- g) Les dérivés de stérols tels que :

- le lanostérol décrit dans EP-A-1 064 925 [36],

- le dihydrolanostérol

- les esters de cholestérol comme le cholestéryl phényl acétate, le cholestéryl-lauréate, le cholestéryl cinnamate et le cholestéryl 4 (-2anthryloxy)butanoate, et les cholestérols esters à groupes azobenzène tels que :

avec -OR = -OMe, -OEt, -OPr, -OBu, -OPe, -ODec

décrits par P. Terech, Chem. Rev., 97, 3133-59, 1997 [37].

h) Certains cyclodipeptides cités 15 l'article de K. Hanabusa, J. Colloïd and Int. Sci., 224, pp. 231-44, 2000 [38], en particulier les: cyclo(glycyl-L-alanyl), cyclo (glycyl-L-valyl), cyclo (glycyl-L-leucyl), cyclo (glycyl-L-phénylalanyl), cyclo (L-valyl-L-leucyl), cyclo (L-leucyl-L-leucyl), cyclo (L-phénylalanyl-L-leucyl), 20 cyclo (L-phénylalanyl-Lphénylalanyl), cyclo $(L-valyl-L-\gamma-3,7)$ diméthyloctylglutamyl), cyclo (L-valyl-L-γ-2-

(L-leucyl-L-Ycyclo éthylhexylglutamyl), (L-leucyl-L- γ -dodécylglutamyl), éthylglutamyl), cyclo cyclo (L-leucyl-L-γ-3,7 diméthyloctylglutamyl), cyclo (L-β-(L-leucyl-L- γ -benzylglutamyl), cyclo butylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L-γ-(L-β-3,7dodécylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo diméthyloctylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L- β -2-(L-βéthylhexylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo 3,5,5-triméthylhexylasparaginyl-L-phénylalanyl) et cyclo (L- β -2-éthylbutylasparaginyl-L-phénylalanyl). 10 trans-(1R,2R)-bis dérivé le i)

(undécylcarbonylamino) cyclohexane de formule :

15

20

j) Les éthers fluorés tels que ceux définis dans US-A-6,002,048 [39].

définis dans organogélateurs k) Les WO 01/07007 [16], de formule générale (XVII) décrits précédemment.

bolaamphiphiles organogélateurs 1) Les amides dérivés d'amino acides cités précédemment.

- m) Les sels alkyl-2-ammonium-2-isobutyl acétate p-toluène sulfonates de formule (XXII) cités précédemment, en particulier celui pour lequel R^{37} est dérivé de L-leucine et R^{38} représente -(CH₂)₁₁CH₃.
- 5 n) Les dérivés diamides d'acide benzène dicarboxylique et de valine cités précédemment.
 - o) Les organogélateurs non-polymères de formule (XXV) ou (XXVI) décrits ci-dessus.

Parmi les organogélateurs préférés, on préférera encore davantage ceux qui sont compatibles avec les huiles silicones et qui en plus possèdent des groupes pouvant donner des interactions hydrogène avec les polymères polyorganosiloxanes utilisés dans l'invention, soit des groupes amide, urée, uréthane, ester, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.

A titre particulièrement préféré, on utilisera conformément à l'invention :

- les dérivés amides d'acide 12hydroxystéarique,
 - les amides d'acides tricarboxyliques,
- les esters ou amides de N-acylamino acides,
 - les diurées citées précédemment,
- 25 les amides uréthanes de certains dipeptides,
 - les cyclodipeptides cités précédemment,
 - les dérivés de formule (XIV) et plus particulièrement le trans-(1R, 2R)-
- 30 bis (undécylcarbonylamino) cyclohexane,

- les organogélateurs bolaamphipiles amides dérivés d'amino acides,

- les dérivés diamides d'acide benzène dicarboxylique et de valine, et

5 - les organogélateurs solubles dans les huiles silicones et de structure non-polymère définis par les formules XXV et XXVI données précédemment.

Selon l'invention, le polymère peut être associé à au moins un composé amphiphile liquide à 10 balance de valeur ambiante, de température hydrophile/lipophile (HLB) inférieure à 12, notamment allant de 1 à 7, de préférence de 1 à 5, et mieux de 3 5. Selon l'invention, on peut utiliser un ou composés Ces amphiphiles. composés plusieurs 15 amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés structurantes du polymère, de faciliter la mise en oeuvre du polymère et d'améliorer la capacité à déposer du stick.

Selon l'invention, la composition a de préférence une dureté allant de 20 à 2 000 gf et mieux de 20 à 900 gf, notamment de 20 à 600 gf et par exemple de 150 à 450 gf. Cette dureté peut être mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple TA-TXT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 25 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de cinq échantillons de ladite composition. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon de composition à une pré-vitesse de 2 mm/s puis à une

20

25



vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2 mm/s, le déplacement total étant de 1 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum. L'erreur de mesure est de + 50 gf.

La dureté peut aussi être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 12,7 mm ou de 8,1 mm de diamètre et à mesurer la dureté à 20°C, au dynamomètre DFGHS 2 de moyen d'un la Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse 100 mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en grammeforce) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions. Selon cette méthode la dureté d'une composition en stick selon l'invention va de 30 à 300 gf, de préférence de 30 à 250 gf pour un stick de 12,7 mm de diamètre, et par exemple de 30 à 120 gf pour un stick de 8,1 mm de diamètre.

La dureté dе 1a composition selon 20 l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

25 la composition Selon l'invention, forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions en stick de l'art antérieur n'ont pas cette propriété 30 d'élasticité et de souplesse.

5

10

Le ou les composés amphiphiles, siliconées et non siliconés, utilisables dans la composition de l'invention comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbones notamment, de 18 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composés amphiphiles est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols groupements hydroxyle, 12 1 à ayant de polyoxyalkylènes comportant au moins deux motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est un ester choisi parmi les hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol, du sorbitan ou du méthylglucose, ou encore gras ramifiés en à C₂₆ C12 alcools l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi ces esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et de diesters.

Les taux respectifs d'organogélateur non siliconé polymère de lipophile et polymérique structurant et éventuellement de composé amphiphile sont choisis selon la dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère, d'organogélateur et éventuellement de composé amphiphile doivent être d'une l'obtention permettent qu'elles telles composition autosupportée, par exemple sous forme d'un stick délitable. En pratique, la quantité de polymère (en matière active) représente de 0,5 à 80% du poids

. 10

15

20

25

total de la composition et mieux de 5 à 40%. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1% à 35% du poids total de la composition, par exemple de 1% à 20% et mieux de 2% à 15%. La quantité d'organogélateur représente en pratique de 0,1 à 80%, de préférence de 0,5 à 60%, et mieux encore de 1 à 40% et encore mieux de 1 à 15% du poids total de la composition.

Selon l'invention, il est par ailleurs 10 préférable que la quantité d'organogélateur soit plus faible que la quantité de polymère siliconé structurant.

Généralement, le rapport massique polymère siliconé/organogélateur non polymérique est situé dans la gamme allant de 20 à 0,15, de préférence de 15 à 1,5.

Autres additifs

composition de l'invention La peut comprendre, en outre, tout ingrédient usuellement 20 utilisé dans le domaine concerné, et notamment ceux choisis parmi les colorants solubles dans les polyols ou dans la phase grasse, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, polymères liposolubles notamment hydrocarbonés tels que les polyalkylènes ou le polylaurate de vinyle, gélifiants de phase grasse liquide, les cires, les les tensioactifs comme gommes, les résines, phosphate de tri-oléyle, les actifs cosmétiques ou dermatologiques additionnels comme par exemple l'eau, 30 les émollients, les hydratants, les vitamines, la

total de la composition, de préférence de 2 à 60% et mieux de 5 à 40%. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1% à 35% du poids total de la composition, par exemple de 1% à 20% et mieux de 2% à 15%. La quantité d'organogélateur représente en pratique de 0,1 à 80%, de préférence de 0,5 à 60%, et mieux encore de 1 à 40% et encore mieux de 1 à 15% du poids total de la composition.

Selon l'invention, il est par ailleurs préférable que la quantité d'organogélateur soit plus faible que la quantité de polymère siliconé structurant.

Généralement, le rapport massique polymère siliconé/organogélateur non polymérique est situé dans la gamme allant de 20 à 0,15, de préférence de 15 à 1,5.

Autres additifs

l'invention peut de composition La ingrédient usuellement tout outre, comprendre, en 20 utilisé dans le domaine concerné, et notamment ceux choisis parmi les colorants solubles dans les polyols ou dans la phase grasse, les antioxydants, les huiles les parfums, les conservateurs, essentielles, polymères liposolubles notamment hydrocarbonés tels que 25 les polyalkylènes ou le polylaurate de vinyle, gélifiants de phase grasse liquide, les cires, les tensioactifs le résines, les gommes, phosphate de tri-oléyle, les actifs cosmétiques ou dermatologiques additionnels comme par exemple l'eau, 30 les émollients, les hydratants, les vitamines, la lanoline liquide, les acides gras essentiels, les filtres solaires lipophiles ou solubles dans les polyols, et leurs mélanges. La composition selon l'invention peut contenir également des vésicules lipidiques de type ionique et/ou non ionique. Ces ingrédients, hormis l'eau, peuvent être présents dans la composition de façon usuelle à raison de 0 à 20% du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 10%.

Au cas où la composition contiendrait une 10 phase aqueuse, ce qui est le cas pour une émulsion cette phase aqueuse multiple, ou simple représenter de 0,1 à 70 % du poids total de la composition, notamment de 0,5 à 40 % et mieux de 1 à 20 %. Cette phase aqueuse peut contenir tout composé 15 comme les polyols l'eau miscible à éventuellemnt gélifiée par un gélifiant adéquat.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels ingrédients complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

Des compositions de l'invention peuvent en particulier contenir une ou plusieurs cires, par exemple de la cire de polyéthylène mais on évite l'emploi de cire si l'on veut obtenir des produits brillants, voire transparents. Généralement, la quantité de cire ne dépasse pas 20 %, de préférence

10%; elle représente par exemple de 3 à 5% du poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut se composition la forme d'une sous présenter dermatologique ou de soin, éventuellement teintée, des matières kératiniques comme la peau, les lèvres et/ou composition d'une forme sous phanères, protection solaire ou de soin, notamment sous forme de produit démaquillant sous forme de stick. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).

La composition de l'invention peut en particulier se présenter sous la forme d'un gel rigide, notamment de stick anhydre transparent.

l'invention composition de La également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond. de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des présentant lèvres, à rouge un lèvres comme de soin đe propriétés éventuellement des traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils et les cheveux notamment sous forme particulier, la composition En crayon. l'invention peut être un produit cosmétique contenant

5

10

20

25

des actifs cosmétiques et/ou dermatologiques comme les huiles essentielles, les vitamines, les hydratants, les filtres, les agents cicatrisants, les céramides.

Dans le cas des compositions de maquillage, des particules solides hydrophobes ou hydrophiles peuvent constituer le(s) pigment(s) permettant de maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères.

Bien entendu, la composition de l'invention dermatologiquement cosmétiquement oudoit être milieu un contenir savoir à acceptable, physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.

Par ailleurs, les compositions de maquillage ou de soin conformes à l'invention peuvent comporter au moins 10% en masse d'une huile non volatile (siliconée ou non siliconée) et/ou d'un produit pâteux ou visqueux en vue d'obtenir un produit confortable et ne tiraillant pas.

On entend par produit pâteux un corps gras visqueux contenant une fraction liquide et une fraction solide. Par « corps gras pâteux » au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45 °C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 180, équipé d'un mobile tournant à 240 min⁻¹ pour une alimentation en courant à

10

15

20

25

60 Hz ou à 200 min⁻¹ pour une alimentation en courant à 50 Hz.

L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure de la viscosité du composé pâteux testé.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée par la méthode "Differential Scanning Calorimetry" avec une montée en température de 5 ou 10°C/min.

d'exemple de produits titre pâteux utilisables dans l'invention, 15 on peut citer les dérivés de lanolines et lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylènées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point 20 de fusion de 30 à 55°C, de préférence 30 à 40°C, et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le 25 propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. 30 triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les

dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rheox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux 5 siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, par exemple de 20 à 40°C, comme les stéaryl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le ou les corps gras pâteux peuvent être présents à raison de 0 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 0,1-45% en poids et encore plus préférentiellement à raison de 2-30% en poids.

Selon l'invention, la composition peut contenir de plus une matière colorante qui peut être un pigment ou une nacre tel que défini précédemment, ou un composé soluble choisi parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, et leurs mélanges.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrophiles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène. Chaque type de colorant peut représenter de 0 à 20% du poids de la composition et mieux de 0,1 à 6% (si présent).

15

20

25

La composition selon l'invention peut être procédés connus, généralement par les fabriquée utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter les composés pâteux et/ou les cires éventuels, le(s) huile(s), l'organogélateur, si nécessaire le ou les composés amphiphiles, les matières colorantes et/ou les particules solides, et puis à mélanger le tout additifs, les l'obtention d'une solution claire, transparente. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou les articles de conditionnement dans directement (boîtier ou coupelle notamment). 15

L'invention a également pour objet une composition solide structurée de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères et une phase grasse moins comprenant au continue liquide au moins polymère un siliconée, structurée par masse moléculaire (homopolymère ou copolymère) de moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

> polyorganosiloxane, groupe - au moins un constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des 30 interactions hydrogène choisis parmi les groupes

10

20

ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement 10 ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant un organogélateur non polymérique,

ladite composition se présentant sous forme d'un solide, et le pigment, la phase grasse liquide, l'organogélateur et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

Cette composition de maquillage est de préférence autoportée.

L'invention concerne également une composition structurée de rouge à lèvres, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller les lèvres et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes

5

15

20

ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement 10 ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'un organogélateur,

ladite composition se présentant sous forme d'un solide et le pigment, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

La composition de l'invention peut se présenter sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.

L'invention a encore pour objet un stick de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, et en particulier des lèvres, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères, et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

5

15

20

25

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organisoloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'organogélateur, le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

L'invention concerne un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'invention.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes

5

10

20

dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interctions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit diffrent d'un groupe ester,
- 10 le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
 - dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable,
- contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du
- 20 polymère et contenant un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté de dureté allant de 20 à 2 000 gf et de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.
- L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une phase grasse liquide continue comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000,
- 30 comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, rigide autoportée, brillante et/ou non migrante, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

5

10

15

20

25

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

fabrication d'une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée et au moins un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté.

L'invention concerne encore l'utilisation d'une phase grasse liquide continue, comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

5

10

25

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère gélifiant et contenant un organogélateur, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, comme agent pour limiter la migration de ladite composition, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

Selon une caractéristique avantageuse de ces utilisations, la composition a une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

L'invention concerne enfin un procédé cosmétique pour limiter la migration d'une composition cosmétique contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, consistant à structurer ladite phase grasse par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou

5

10

15

20

, 25

copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- 15 le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant au moins un organogélateur.

Exposé détaillé de l'invention

L'invention est illustrée plus en détail de formulation suivants dans les exemples maquillage. Les quantités sont données en % massique. 25 Les composés chimiques sont donnés principalement en ("International Cosmetic Ingredient CTFA Dictionary"). Les viscosités sont mesurées à 25°C et à la pression atmosphérique.

30

20

5

Exemple 1 : rouge à lèvres

Composition	
Cyclopentasiloxane D5	qsp 100%
Phényltriméthicone (DC 556 de chez Dow Coming, de 20 cSt)	5%
Isoparaffine hydrogénée (Parleam® de chez Nippon Oil Fats)	5%
Pigments traités hydrophobes (oxydes de fer rouge, jaune et oxyde de	10%
titane)	
Polyamide siliconé de l'exemple 1 du brevet US 5 981 680	15%
Conservateur qs	
Organogélateur (dibutylamide de l'acide N-laurylglutamique)	5%
Parfum qs	

Les pigments présentent les indices de couleur (CI) suivants :

oxyde de fer rouge CI: 77491

oxyde de fer jaune CI: 77492

oxyde de titane CI: 77891

Ce rouge à lèvres est obtenu en chauffant l'organogélateur et le polymère jusqu'à fusion de l'ensemble puis ajout du Parleam et d'une partie de la phényltriméthicone. Parallèlement, on mélange pigments et l'autre partie de la phényltriméthicone à température ambiante puis on les passe au broyeur tricylindre. On ajoute ce broyat au mélange fondu de 15 cire et d'huiles de silicone, puis on homogénéise l'ensemble. On refroidit l'ensemble d'au moins 20°C par rapport à la température de fusion du mélange et on alors le cyclopentasiloxane D5, conservateur et le parfum toujours sous agitation. On coule ensuite le mélange dans un moule approprié.

Le produit ainsi obtenu présente des propriétés de tenue, en particulier de la couleur, de glissant et de non gras.

25

20

5

Exemple 2 : fond de teint

Composition	qsp 100%
Cyclopentasiloxane D5 PDMS oxyéthyléné/oxypropyléné en α-ω dans le cyclopentasiloxane	3%
D5 (Abil EM 90 de chez Goldschmmitd) Phényltriméthicone (DC 556 de chez Dow Corning, de 20 cSt) Isoparaffine hydrogénée (Parleam [®] de chez Nippon Oil Fats) Pigments traités hydrophobes (oxydes de fer rouge, jaune et oxyde de	5% 5% 10%
titane) Polyamide siliconé de l'exemple 2 du brevet US 5 981 680	15%
Conservateur qs Organogélateur	2%

1) L'organogélateur est un mélange cis-trans du composé de formule :

5

Les pigments présentent les indices de couleur (CI) suivants :

10

oxyde de fer rouge CI : 77491 oxyde de fer jaune CI : 77492 oxyde de fer brun CI : 77491 oxyde de titane CI : 77891

Ce fond de teint est obtenu en chauffant

l'organogélateur et le polymère dans le mélange
d'huiles jusqu'à fusion de l'ensemble puis ajout du
Parleam et d'une partie de la phényltriméthicone.

Parallèlement, on mélange les pigments, l'Abil EM 90 et
l'autre partie de la phényltriméthicone à température

ambiante puis on les passe au broyeur tricylindre. On

ajoute ce broyat au mélange fondu de cire et d'huiles de silicone, puis on homogénéise l'ensemble au moyen d'une agitation magnétique. On refroidit l'ensemble d'au moins 20°C par rapport à la température de fusion du mélange et on ajoute alors le cyclopentasiloxane D5, puis le conservateur et le parfum toujours sous agitation. On coule ensuite le mélange dans un moule approprié.

Le produit ainsi obtenu présente des 10 propriétés de tenue, en particulier de la couleur, de glissant et de non gras.

Exemple 3 : fond de teint anhydre

Composition	qsp 100%
PDMS (5 cSt)	
Phényltriméthicone (DC 556)	5%
PDMS (300 cSt)	5%
Pigments traités hydrophobes (oxydes de fer rouge, jaune et oxyde de	10%
Pigments traites hydrophobes (oxydes de lei touge, juine et exydes de	
titane, traités au perfluoroalkyle phosphate)	100/
Polyamide siliconé de l'exemple 2 du brevet US 5 981 680	12%
Silice traitée hydrophobe (traitement triméthylsiloxyl)	3%
Conservateur qs	4%
Organogélateur'	470
Parfum qs	a du composé

15 1) L'organogélateur est un mélange cis-trans du composé de formule :

20 Ce fond de teint est préparé comme le rouge à lèvres de l'exemple 1, la silice étant introduite en

même temps que la phényltriméthicone dans le broyat pigmentaire et l'isononanoate d'isononyle étant introduit dans le mélanges de cire et d'huiles de silicone.

Il présente des propriétés de non gras, de glissant, de matité et de bonne tenue dans le temps en particulier de la couleur.

Les particules utilisées sont des particules hydrophobes (ou mieux lipophiles).

1er dépôt

112

REFERENCES

Ì	[1]	1	ED-	Δ.	. 1	068	856
1	_	,	C-F-	м.	. т	000	0.00

- [2] WO-A-01/97758
- [3] US-A-5 874 069
- [4] US-A-5 919 441

5

10

15

- [5] US-A-6 051 216
- [6] WO-A-02/17870
- [7] WO-A-02/17871
- · [8] EP-A-1 177 784
- [9] US-A-5 412 004
 - [10] EP-A-1 048 686
 - [11] US-A-5 981 680
 - [12] Article de D. Robb, 1997, pp. 209-263, chapitre 8 et par P. Terech "Specialist Surfactants"
 - [13] FR-A-2 796 276
 - [14] FR-A-2 811 552
 - [15] WO-93/23008
 - [16] WO-A-01/07007
- 20 **[17]** Article de R.J.H. Hafkamp, Chem. Commun., 1997, pages 545-546
 - [18] Article J. Org. Chem., vol. 64, n°2, 412-26 (1999)
 - [19] Article de M. Jokic, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pages 1723-24 (1995)
 - [20] Article de K. Hanabusa, Chemistry Letters, pp. 1070-71, 2000
 - [21] Article de K. Hanabusa, Chemistry Letters, pp. 767-8, 1999

	[22] Article de X. Luo, Chem. Commun., pp.
	2091-92, 2000
	[23] Article de T. Shimizu, J. Am. Chem.
	Soc., 119, pp. 2812-18, 1997
5	[24] Article de K. Hanabusa, Adv. Mater., 9,
	n°14, 1997, pp. 1095-1097
	[25] Article de K. Hanabusa, Colloïd Polym.
	Sci., 276, pp. 252-59, 1998
	[26] WO-A-00/61080
10	[27] WO-A-00/61081
	[28] US-A-6 156 325
	[29] Article de K. Hanabusa, Agnew. Chem.,
	108, 1997, 17, pp. 2086-2088
	[30] US-A-5 480 637
15	[31] EP-A-616 842
	[32] EP-A-665 007
	[33] US-A-5 776 494
	[34] US-A-5 429 816
	[35] Article de K. Hanabusa, J. Chem. Soc.,
20	Chem. Commun., 1993, pp. 390-92
	[36] EP-A-1 064 925
	[37] Article de P. Terech, Chem. Rev., 97,
	3133-59, 1997
	[38] Article de K. Hanabusa, J. Colloïd and
25	Int. Sci., 224, pp. 231-44, 2000
	[39] US-A-6 002 048
	[40] WO-A-99/06473
	[41] US-A-6 353 076



REVENDICATIONS

- 1. Composition cosmétique de soin et/ou de maquillage, comprenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par un système gélifiant comprenant:
 - 1) au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :
 - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un des groupes soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, et

2) au moins un organogélateur non polymérique, la phase grasse liquide et le système gélifiant formant un milieu physiologiquement acceptable.

5

10

15

REVENDICATIONS

- 1. Composition de maquillage de la peau, des lèves et/ou des phanères, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères et une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par un système gélifiant comprenant:
 - 1) au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyènne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :
 - au moins un groupe polyorganosiloxane,
 constitué de l à 1000 unités
 organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfomamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un des groupes soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, et

2) au moins un organogélateur non polymérique, le pigment, la phase grasse liquide et le système gélifiant formant un milieu physiologiquement acceptable.

SP 21203 SL

10

15

20

- 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la phase grasse liquide comprend au moins une huile siliconée volatile.
- 3. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la phase grasse liquide comprend au moins une huile siliconée volatile et au moins une huile non siliconée volatile.
- 4. Composition selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle l'huile siliconée volatile a un point éclair égal ou supérieur à 40°C et avantageusement supérieur à la température de ramollissement du système gélifiant.
- quelconque selon des l'une 5. Composition 15 revendications 2 à 4, dans laquelle l'huile siliconée volatile est choisie dans le groupe constitué par les l'octyltriméthicone, suivants : composés l'hexyltriméthicone, l'octaméthyl cyclotétratasiloxane D4, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane D6, l'heptaméthyl 20 le décaméthyl tétrasiloxane, octyltrisiloxane, dodécaméthyl pentasiloxane, le polydiméthylsiloxane de polydiméthylsiloxane 2 cSt, le polyméthylsiloxane de 3 cSt, le polydiméthylsiloxane de 5 cSt, et leurs mélanges. 25
 - 6.Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans laquelle l'huile volatile présente un point éclair de 40 à 135°C.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans laquelle la phase grasse liquide contient au moins 30% et mieux encore au moins 40% en poids d'huile siliconée.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans laquelle l'huile volatile représente de 3 à 89,4% du poids total de la composition.

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant en outre des particules solides choisies parmi les charges, les pigments et leurs mélanges.

15

- 10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les particules solides sont des particules hydrophobes.
- 11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle les particules solides sont des particules hydrophiles, enrobées dans un film de composé hydrophobe.
- 12. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les particules solides sont des particules hydrophiles et la composition comprend de plus une silicone amphiphile.
- 13. Composition selon l'une des revendications 9 à 12, dans laquelle les particules sont des pigments

SP 21203 MDT

choisis parmi les oxydes de zinc, les oxydes de fer, les oxydes de titane et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications l à 13, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif répondant à la formule :

$$\frac{\left[\begin{bmatrix} R^{1} \\ Si \end{bmatrix} - O \right]_{m}^{R^{2}} X - G - Y - G - X}{m R^{4}}$$
(I)

10

15

dans laquelle :

- 1) R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
- les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C₁ à C₄₀, saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,
 - les groupes aryles en C₆ à C₁₀, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁ à C₄,
 - les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote;

25

2) les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{30} , pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote ;

3) Y est un groupe divalent alkylène linéaire ramifié, arylène, cycloalkylène, arylalkylène, saturé alkylarylène ou insaturé, en C1 à C50, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C3 à C8, alkyle C_1 à C_{40} , aryle en C_5 à C_{10} , phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C1 à C3, hydroxyalkyle en C1 à C3 et amino alkyle en C1 à C6, ou

4) Y représente un groupe répondant à la formule :

 R^5 — T

20

25

5

10

15

dans laquelle

T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₄ éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

- R^5 représente un groupe alkyle en C_1 à C_{50} , linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,
- 5) les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :

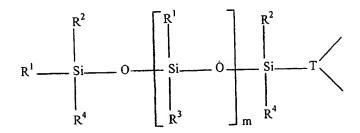
15

où R^6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} , à condition qu'au moins 50% des R^6 du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :

6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de 10 préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.

15. Composition selon la revendication 14, dans 15 laquelle Y représente un groupe choisi parmi :

- a) les groupes alkylène linéaires en C_1 à C_{20} , de préférence en C_1 à C_{10} ,
- b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en C_{30} à C_{56} ,
 - c) les groupes cycloalkylène en C_5 - C_6 ,
- d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_{40} ,
- e) les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant de C_2 1 à 5 groupes amides,
 - f) les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C_3 à C_8 , hydroxyalkyle en C_1 à C_3 et alkylamines en C_1 à C_6 , et
- 30 g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , T et m sont tels que définis ci-dessus.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif répondant à la formule (II) :

$$\begin{array}{c|c}
 & R^1 \\
 & Si \\
 & R^3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & R^8 \\
 & Si \\
 & R^7
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & (II) \\
 & m_2
\end{array}$$

dans laquelle

- R¹ et R³, identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I) dans la revendication 14,
- R⁷ représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R¹ et R³, ou représente le groupe de formule 20 -X-G-R⁹ dans laquelle X et G sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I) dans la revendication 14, et R⁹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe

hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{50} comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4 ,

- R⁸ représente le groupe de formule -X-G-R⁹ dans laquelle X, G et R⁹ sont tels que définis ci-dessus,

- m₁ est un nombre entier allant de 1 à 998, et

- m_2 est un nombre entier allant de 2 à 500.

17. Composition selon la revendication 14, dans laquelle le polymère comprend au moins un motif de formule (III) ou (IV) :

ou

20

5

10

SP 21203 MDT

dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X, Y, m et n sont tels que définis dans la revendication 14.

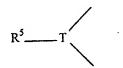
- 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 et 17, dans laquelle X et/ou Y représentent un groupe alkylène contenant dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :
 - 1°) 1 à 5 groupes amides, urée ou carbamate,
 - 2°) un groupe cycloalkyle en C5 ou C6, et
- 3°) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en C_1 à C_3 ,

les groupes alkyles X ou Y pouvant aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

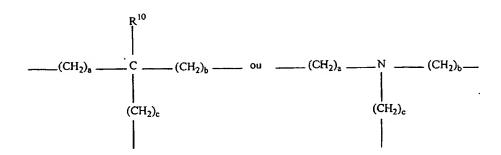
- un groupe hydroxy,

15

- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_8 ,
- un à trois groupes alkyles en C_1 à C_{40} ,
- un groupe phényle éventuellement substitué par 20 un à trois groupes alkyles en C_1 à C_3 ,
 - un groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₃, et
 - un groupe aminoalkyle en C_1 à C_6 .
- 19. Composition selon l'une quelconque des 25 revendications 14 à 17, dans laquelle Y représente :



où \mathbb{R}^5 représente une chaîne polyorganosiloxane, et \mathbb{T} représente un groupe de formule :



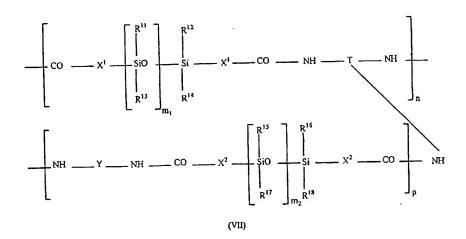
dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et R^{10} est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , dans la revendication 14.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans laquelle R¹, R², R³ et R⁴ représentent, indépendamment, un groupe alkyle en C₁ à C₄₀, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

15

10

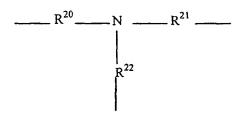
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif de formule :



dans laquelle X^1 et X^2 qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la 5 revendication 14, n, Y et T sont tels que définis dans la revendication 14, R^{11} à R^{18} sont des groupes choisis dans le même groupe que les R^1 à R^4 de la revendication 14, m_1 et m_2 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

- 22. Composition selon la revendication 21, dans laquelle :
- p est dans la gamme de 1 à 25, mieux encore de 1 15 à 7,
 - R^{11} à R^{18} sont des groupes méthyle,
 - T répond à l'une des formules suivantes :

dans lesquelles R¹⁹ est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour R¹ à R⁴, et R²⁰, R²¹ et R²² sont indépendamment des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la formule :



- 10 en particulier avec R^{20} , R^{21} et R^{22} représentant $-CH_2-CH_2-$,
 - m_1 et m_2 sont dans la gamme de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,
 - X^1 et X^2 représentent $(CH_2)_{10}$ -, et
- Y représente -CH2-.
 - 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère

utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif répondant à la formule suivante :

5

dans laquelle les R¹, R², R³, R⁴, X, Y, m et n ont les significations données ci-dessus pour la formule (I) dans la revendication 14, et U représente -O- ou -NH-, ou

10

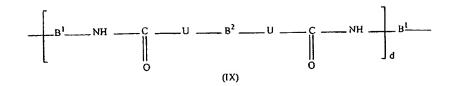
15

Y représente un groupe cycloaliphatique ou aromatique en C_5 à C_{12} pouvant être substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_{15} ou un groupe aryle en C_5 à C_{10} , par exemple un radical choisi parmi le radical méthylène-4-4-biscyclohexyle, le radical dérivé de l'isophorone diisocyanate, les 2,4 et 2,6-tolylènes, le 1,5-naphtylène, le p-phénylène et le 4,4'-biphénylène méthane, ou Y représente un radical alkylène en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, ou un radical cycloalkylène en C_4 à C_{12} , ou

20

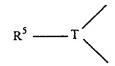
Y représente une séquence polyuréthane ou polyurée correspondant à la condensation de plusieurs molécules de disocyanate avec une ou plusieurs molécules de coupleurs du type diol ou diamine, répondant à la

formule :



dans laquelle B^1 est un groupe choisi parmi les groupes donnés ci-dessus pour Y, U est -O- ou -NH-, et B^2 est choisi parmi :

- les groupes alkylène en C₁ à C₄₀, linéaires ou ramifiés, qui peuvent porter éventuellement un groupe ionisable tel qu'un groupe acide carboxylique ou sulfonique, ou un groupe amine tertiaire neutralisable ou quaternisable,
- les groupes cycloalkylène en C_5 à C_{12} , éventuellement porteurs de substituants alkyle, par exemple un à trois groupes méthyle ou éthyle, ou alkylène, par exemple le radical du diol : cyclohexane diméthanol,
- ullet les groupes phénylène pouvant éventuellement être porteurs de substituants alkyles en C_1 à C_3 , et
 - les groupes de formule :



dans laquelle T est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote et R^5 est une chaîne polyorganosiloxane ou une chaîne alkyle en C_1 à C_{50} , linéaire ou ramifiée.

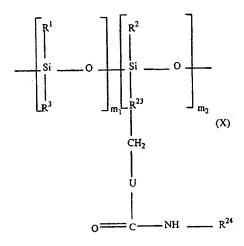
25

10

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif de formule :

5

10



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , m_1 et m_2 ont les significations données pour la formule (I) dans la revendication 14,

- U représente O ou NH,
- R^{23} représente un groupe alkylène en C_1 à C_{40} , comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, ou un groupe phénylène, et
- R^{24} est choisi parmi les groupes alkyle en C_1 à C_{50} , linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, et les groupes phényle éventuellement substitués par un à trois groupes alkyles en C_1 à C_3 .
- 25. Composition selon l'une quelconque des 20 revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif de formule :

(XIII)

dans laquelle X^1 et X^2 qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la revendication 14, n, Y et T sont tels que définis dans la revendication 14, R^{11} à R^{18} sont des groupes choisis dans le même groupe que les R^1 à R^4 de la revendication 14, m_1 et m_2 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

quelconque l'une selon 26. Composition revendications 14 à 25, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend de plus un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les sulfonamide, carbamate, ester, amide, groupes thiourée, oxamido, guanidino, thiocarbamate, urée, biguanidino et leurs combinaisons.

10

15

- 27. Composition selon la revendication 26, dans laquelle le copolymère est un copolymère bloc, un copolymère séquencé ou un copolymère greffé.
- 5 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère représente de 0,5 à 80% du poids total de la composition, de préférence de 2 à 60% et mieux de 5 à 40 % du poids total de la composition.

10

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide contient de plus une huile non siliconée.

15

20

- 30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide représente de 5 à 99% du poids total de la composition et mieux de 20 à 75% du poids total de la composition.
- 31. Composition selon l'une quelconque des ledit 1 à 30, dans laquelle revendications organogélateur est choisi parmi les composés organiques capables non-polymères dont les molécules sont au moins une interaction d'établir, entre elles, physique conduisant à une auto-agrégation desdites molécules avec formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

30

- 32. Composition selon la revendication 31, dans laquelle la ou les interactions physiques sont choisies parmi des interactions hydrogène auto-complémentaires, des interactions entre noyaux insaturés, des interactions dipolaires et des liaisons de coordination avec des dérivés organométalliques.
- 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, dans laquelle l'organogélateur est choisi parmi les composés dont les molécules comprennent au moins une entité choisie parmi au moins un groupe capable d'établir une liaison hydrogène, au moins un noyau aromatique, au moins une liaison comprenant une insaturation éthylènique et au moins un carbone asymétrique.
 - 34. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, dans laquelle l'organogélateur est un composé dont les molécules comprennent au moins deux groupes capables d'établir une liaison hydrogène.
 - 35. Composition selon la revendication 34, dans laquelle le groupe capable d'établir une liaison hydrogène est choisi parmi les groupes hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, benzyle, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino et biguanidino.
 - 36. Composition selon l'une quelconque des 30 revendications 1 à 35, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi :

20

- les acides carboxyliques gras hydroxylés comprenant une chaîne choisie parmi les chaînes carbonées aliphatiques, linéaires et ramifiées, et les sels de ceux-ci choisis parmi les sels de métaux alcalins et les sels de métaux alcalino-terreux, et les esters de ceux-ci;
 - les amides d'acides carboxyliques ;
 - les amides et esters d'aminoacides :
 - les amides de N-acylaminoacides ;
- les diamides ayant des chaînes hydrocarbonées contenant chacune de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un substituant choisi parmi les groupes ester, urée et fluoro;
- les amines et amides de stéroïdes et leurs sels ;
 - les composés comprenant plusieurs noyaux aromatiques choisis parmi les dérivés anthryliques comprenant au moins deux chaînes alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple le 2,3-bis(n-décycloxy) anthracène et le 2,3-bis(n-décycloxy) anthraquinone, ou comprenant un groupe stéroide, par exemple le cholestéryl 4-(2-anthryloxy)butanoate et le cholestéryl anthraquinone-2-carboxylate, et des dérivés de ceux-ci;
 - les azobenzène stéroïdes ;
- les composés organométalliques choisis
 parmi le cuivre β-dicétonate mononucléaire (le complexe
 de cuivre octasubstitué de bis(3,4-nonyloxybenzoyl)
 méthane), les tétracarboxylates de cuivre binucléaires

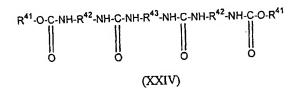
20

et les complexes de Zn (II) de (para-carboxyphényl) porphyrine trisusbstituée ;

- les tensioactifs sous forme de sels comprenant au moins deux chaînes choisies parmi les chaînes alkyle linéaires et ramifiées ;
- les benzylidène sorbitols et alditols et leurs dérivés ;
- les cyclodipeptides qui sont des condensats cycliques de deux aminoacides ;
- les composés cycliques et composés alkylène comprenant deux groupes urée ou uréthane ;
 - les dérivés alkylaryliques de cyclohexanol;
 - les calixarènes ;
- les associations de 2,4,6-triaminopyrimidines substituées par une chaîne alkyle et d'acide dialkyle barbiturique ;
 - les dérivés de gluconamide ;
 - les bis-oxalylamides d'aminoacides ;
- les dérivés amides et urées d'ester de lysine;
 - les dérivés diamides d'acides benzène dicarboxyliques;
 - les monoalkyloxamides ;
- les bolaamphiphiles à tête 1-glucosamide;
 - les dérivés amides de bolaamphiphiles ;
 - les alkyl-2-ammonium-2-isobutylacétate p-toluène sulfonates ;
- les esters gras de cellobiose ; et

SP 21203 MDT

- les dérivés ayant deux groupes urée et deux groupes carbamate de formule (XXIV) :



5

10

dans laquelle R^{41} est un groupe alkyle de 4 à 42 atomes de carbone contenant éventuellement des atomes d'oxygène, et R^{42} et R^{43} qui peuvent être identiques ou différents, représentent des groupes alkylène en C_2 à C_{20} , cycloalkylène en C_5 à C_{10} ou cycloarylène en C_5 à C_{10} ;

- des diamides de formule (XXV) ou (XXVI) :

R⁴⁴-X-CO-NH-R⁴⁵-NH-CO-X-R⁴⁴ (XXV)

ou

R⁴⁴-CO-NH-R⁴⁵-NH-CO-R⁴⁴ (XXVI)

15

dans lesquelles les R^{44} qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en C_8 - C_{60} , le ou les R^{44} comprenant éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si, R^{45} est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en C_1 à C_{50} et les groupes arylène

en C_5 à C_8 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en $C_1\text{-}C_4$, et X représente -0- ou -NH-.

- 37. Composition selon la revendication 36, dans laquelle dans lesdits acides carboxylique gras hydroxylés, ladite chaîne comprend une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone.
- 38. Composition selon la revendication 36, dans 10 laquelle lesdits amides d'acide carboxylique sont choisis parmi les amides d'acide tricarboxylique.
- 39. Composition selon la revendication 38, dans laquelles lesdits amides d'acide tricarboxylique sont choisis parmi les cyclohexane tricarboxamides.
- 40. Composition selon la revendication 36, dans laquelle lesdits amides de N-acylamino acides sont choisis parmi les diamides résultant de l'action d'un N-acylamino acide avec une amine comprenant de 1 à 22 atomes de carbone.
- 41. Composition selon la revendication 36, dans laquelle lesdites chaînes hydrocarbonées desdits diamides ayant des chaînes hydrocarbonées comprenant de 1 à 22 atomes de carbone contiennent de 6 à 18 atomes de carbone.
- 42. Composition selon l'une quelconque des 30 revendications 1 à 36, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi les amides de

N-acylamino acides, les cyclohexane tricarboxamides et les diamides ayant des chaînes hydrocarbonées, contenant chacune de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un substituant choisi parmi les groupes ester, urée et fluoro.

43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi les composés de formule (XIV) :

R^{46} -CO-NH-A-NH-CO- R^{47} (XIV)

dans laquelle R46 et R47 qui peuvent être atome représentent un identiques ou différents, 15 d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle (- C_6H_5), 20 ester (- $COOR^{4\theta}$), amide (- $CONHR^{4\theta}$ avec $R^{4\theta}$), uréthane (-OCONHR 48), et urée (-NHCONHR 48) avec R^{48} étant un groupe alkyle de 2 à 12 atomes de carbone) ; et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées avec 25 1 à 4 atomes d'halogène et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle,

à condition que R^{46} et R^{47} ne soient pas tous deux un atome d'hydrogène, et

A est choisi parmi les chaînes 30 hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, cycliques et ramifiées, contenant de 1 à 18 atomes de

carbone, éventuellement substituées par au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle $(-C_6H_5)$, ester $(-COOR^{48})$, amide $(-CONHR^{48})$, uréthane $(-OCONHR^{48})$ et urée $(-NHCONHR^{48})$ où R^{48} est tel que défini ci-dessus ; et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées par 1 à 4 atomes d'halogène et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle.

- 44. Composition selon l'une quelconque des 10 revendications 1 à 30, dans laquelle ledit organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi les :
 - N, N'-bis (dodécanoyl) -1, 2-diaminocyclohexane,
 - N, N'-bis (dodécanoyl) 1, 3-diaminocyclohexane,
 - N, N'-bis (dodécanoyl) 1, 4 diaminocyclohexane,
 - N, N'-bis (dodécanoyl) 1, 2-éthylènediamine,
 - N,N'-bis(dodécanoyl)-1-méthyl-1,2-éthylènediamine,

5

15

- N, N'-bis (dodécanoyl) -1, 3-diaminopropane,
- N.N'-bis (dodécanoyl) -1,12-diaminododécane,
 - N, N'-bis (dodécanoyl) 3, 4 diaminotoluène.
- 45. Composition 1'une quelconque des selon laquelle 30, ledit à dans revendications ı organogélateur comprend au moins un composé choisi 25 parmi les composés de formule (XV) :

$$Z$$
 R^{48}
 R^{48}
 Z
 Z
 Z
 Z
 Z
 Z
 Z
 Z
 Z

dans laquelle les R⁴⁸ qui sont identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et des chaînes hydrocarbonées, saturées, linéaires et ramifiées, lesdites chaînes hydrocarbonées contenant de 1 à 6 atomes de carbone;

les Z qui sont identiques ou différents,
 représentent chacun un groupe choisi parmi les groupes
 suivants: -CO-S-R⁴⁹; -CO-NHR⁴⁹; -NH-COR⁴⁹ et -S-COR⁴⁹;
 dans lesquels les R⁴⁹ qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- les groupes aryle,
- les groupes aralkyle, et

- les chaînes hydrocarbonées saturées choisies parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, ramifiées et cycliques, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées par au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle, ester, amide et uréthane; et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome choisi parmi O, S et N; et/ou éventuellement substituées avec au moins un atome de fluor et/ou un radical hydroxyle.

25

20

- 46. Composition selon la revendication 45, dans laquelle dans ladite formule (XV), chaque \mathbb{R}^{48} est un atome d'hydrogène.
- 47. Composition selon la revendication 45 ou 46, dans laquelle dans ladite formule (XV), chaque Z est choisi parmi les groupes CONHR⁴⁹ et NH-COR⁴⁹.
- 10 revendications 45 à 47, dans laquelle dans ladite formule (XV), R⁴⁹ est choisi parmi les groupes aryle; les groupes aralkyle dans lesquels la partie alkyle est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comprenant 12 à 16 atomes de carbone; et les chaînes alkyle linéaires et ramifiées en C₁₁-C₁₈.
 - 49. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 48, dans laquelle l'organogélateur est choisi parmi les :
- 20 cis-1,3,5-tris(dodécylaminocarbonyl)cyclohexane,
 - cis-1,3,5-tris(octadécylaminocarbonyl)cyclohexane,
 - cis-1,3,5-tris[N-(3,7-diméthyloctyl)-aminocarbonyl]
 cyclohexane,
 - trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris (dodécylamino
- 25 carbonyl) cyclohexane, et
 - trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris (octadécylamino carbonyl) cyclohexane.
- 50. Composition selon l'une quelconque des 30 revendications 1 à 30, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé de formule (XVI) :

R45NHCONHANHCONHR46

(XVI)

cyclo

(L-β-

dans laquelle A et R^{46} sont tels que définis dans la revendication 43.

- 51. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé capable de gélifier une huile silicone, choisi parmi :
- a) l'acide 12-hydroxystéarique, ses sels et ses dérivés esters ou amides,
 - b) les amides d'acides tricarboxyliques,
- c) les esters et amides de N15 acylaminoacides,
 - d) les diurées de N-acylaminoacides,
 - e) les amides uréthanes de dipeptides,
 - f) le dibenzylidène sorbitol et ses dérivés,
- g) les dérivés de stérols,

(L-leucyl-L-γ-benzylglutamyl),

h) les cyclodipeptides choisis parmi les cyclo(glycyl-L-alanyl), cyclo (glycyl-L-valyl), cyclo (glycyl-L-leucyl), cyclo (glycyl-L-phénylalanyl), cyclo (L-valyl-L-leucyl), cyclo (L-leucyl-L-leucyl), cyclo (L-phénylalanyl-L-leucyl), cyclo (L-phénylalanyl-L-25 $(L-valyl-L-\gamma-3,7)$ cyclo phénylalanyl), (L-valyl-L-γ-2diméthyloctylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L-γéthylhexylglutamyl), cyclo éthylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L-γ-dodécylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L- γ -3,7 diméthyloctylglutamyl), cyclo 30

butylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L- γ -dodécylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L- β -3,7-diméthyloctylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L- β -2-éthylhexylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L- β -3,5,5-triméthylhexylasparaginyl-L-phénylalanyl) et cyclo (L- β -2-éthylbutylasparaginyl-L-phénylalanyl),

i) le trans- (1R,2R) -bis (undécylcarbonylamino) cyclohexane de formule :

10

15

20

- j) les éthers fluorés,
- k) les organogélateurs de formule (XVII) :

 $O-O-W-(CHOH)_s-W^1-O-Q^1$ (XVII)

dans laquelle W et W^1 qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi $-CH_2$ -, et -CO-, et dans laquelle Q et Q^1 qui peuvent être identiques ou différents, sont une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées ou insaturées, linéaires ou ramifiées, contenant au moins 6 atomes de carbone, et dans laquelle s est un entier de 2 à 4 ;

1) les bolaamphiphiles amides dérivés d'aminoacides de formules :

R36O-CO-NH-CH-CO-NH

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3}$$

$$R^{36}O\text{-CO-NH-CH-CO-NH}$$

$$CH_{3} CH_{3} C_{2}H_{5}$$

$$R^{36}O\text{-CO-NH-CH-CO-NH}$$

$$CH_{3} C_{2}H_{5}$$

$$Où R^{36} = -CH_{2}-C_{6}H_{5} \text{ ou -CH}_{2}-CH_{3}, \text{ et}$$

$$CH_{3}-CH_{2}-O\text{-CO-NH-CH-CO-NH}$$

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3}$$

$$CH_{3}-CH_{2}-O\text{-CO-NH-CH-CO-NH}$$

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3}$$

$$CH_{3}-CH_{2}-O\text{-CO-NH-CH-CO-NH}$$

m) les sels alkyl-2-ammonium-2-isobutyl acétate p-toluène sulfonates de formule (XXII) :

 $p-CH_3-C_6H_4-SO_3^{-1}H_3N-CH(R^{37})-CO-OR^{38}$ (XXII)

5

dans laquelle R37 représente :

-CH₂-CH-(CH₃)₂ (leucine), -CH-(CH₃)₂ (L-valine),

-CH-CH₂-CH₃ (L-isoleucine), -CH₂-C₆H₅ (L-phénylalanine),

CH₃

-CH $_2$ -CH $_2$ -C-O-CH $_2$ -(CH $_2$) $_{10}$ -CH $_3$ (ester d'acide L glutamique)

201.20

R³⁸ représente :

10

 $-CH_2-(CH_2)_n-CH_3$ avec n = 4 à 12, ou

-(CH₂)₂-CH-(CH₂)₃-CH-(CH₃)₂

n) les dérivés diamides d'acide benzène dicarboxylique et de valine de formules :

dans lesquelles -L-Val- représente :

-NH-CH [CH(CH₃)₂)] -CO-;

5

o) les diamides de formules (XXV)

et(XXVI) :

R⁴⁴-X-CO-NH-R⁴⁵-NH-CO-X-R⁴⁴ (XXV)

ou

R⁴⁴-CO-NH-R⁴⁵-NH-CO-R⁴⁴ (XXVI)

10

15

dans lesquelles les R^{44} qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en C_8 - C_{60} , le ou les R^{44} comprenant éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si, R^{45} est un groupe

hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en C_1 à C_{50} et les groupes arylène en C_5 à C_8 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , et X représente -O- ou -NH-.

5

- 52. Composition selon la revendication 51, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé capable de gélifier une huile silicone et possédant au moins un groupe capable d'établir des interactions hydrogène avec le polymère du système gélifiant, choisi parmi :
 - a) les dérivés amides d'acide 12-hydroxystéarique,
 - b) les amides d'acides tricarboxyliques,
 - c) les esters amides de N-acylamino acides,
 - d) les diurées de N-acylamino acides,
 - e) les amides uréthanes de dipeptides,
- f) les cyclodipeptides choisis parmi cyclo(glycyl-L-alanyl), cyclo (glycyl-L-valyl), cyclo (glycyl-Lleucyl), cyclo (glycyl-L-phénylalanyl), cyclo (L-valyl-(L-leucyl-L-leucyl), cyclo cyclo L-leucyl), 20 (L-phénylalanyl-Lcyclo phénylalanyl-L-leucyl), $(L-valyl-L-\gamma-3,7$ cyclo phénylalanyl), (L-valyl-L-γ-2cyclo diméthyloctylglutamyl), (L-leucyl-L-γcyclo éthylhexylglutamyl), éthylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L-γ-dodécylglutamyl), 25 cyclo (L-leucyl-L-γ-3,7 diméthyloctylglutamyl), cyclo (L-βcyclo (L-leucyl-L-γ-benzylglutamyl), cyclo (L-γbutylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo $(L-\beta-3,7$ dodécylasparaginyl-L-phénylalanyl), diméthyloctylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L- β -2-30

éthylhexylasparaginyl-L-phénylalanyl), cyclo (L- β -3,5,5-triméthylhexylasparaginyl-L-phénylalanyl) et cyclo (L- β -2-éthylbutylasparaginyl-L-phénylalanyl), g) le trans- (1R,2R) -bis (undécylcarbonylamino) cyclohexane de formule :

h) les bolaamphiphiles amides dérivés

10 d'aminoacides de formules :

$$R^{36}O\text{-CO-NH-CH-CO-NH}$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_2)_{12}$$

$$CH_2)_{12}$$

$$CH_2)_{12}$$

$$CH_3$$

$$CH_$$

i) les dérivés diamides d'acide benzène dicarboxylique et de valine de formules :

dans lesquelles -L-Val- représente :

j) les diamides de formules (XXV) et(XXVI) :

10

5

ou

dans lesquelles les R⁴⁴ qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en C₆-C₆₀, le ou les R⁴⁴ comprenant éventuellement un groupe hydroxyle

SP 21203 MDT

ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si, R^{45} est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en C_1 à C_{50} et les groupes arylène en C_5 à C_9 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , et X représente -O- ou -NH-.

- 53. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi :
- 10 le mélange cis-trans de N,N'-bis(dodécanoyl)-1,2-diamino cyclohexane de formule :

- le dibutylamide de l'acide N-laurylglutamique.

54. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 53, dans laquelle ledit organogélateur est présent en une quantité allant de 0,1% à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

55. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 54, dans laquelle ledit organogélateur est présent en une quantité allant de 0,5% à 60%, de préférence de 1 à 40% et mieux encore de

l à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 56. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport massique polymère siliconé/organogélateur non polymérique est situé dans la gamme allant de 20 à 0,15, de préférence de 15 à 1,5.
- 10 57. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un actif cosmétique ou dermatologique.
- 58. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'actif est choisi parmi les huiles essentielles, les vitamines, les hydratants, les filtres, les agents cicatrisants et les céramides.
- quelconque 59. Composition selon 1'une 20 revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif choisi parmi les colorants solubles dans les polyols ou dans la phase grasse, les huiles essentielles, antioxydants, les conservateurs, les parfums, les polymères liposolubles 25 notamment hydrocarbonés tels que les polyalkylènes ou le polylaurate de vinyle, les gélifiants de phase grasse liquide, les cires, les gommes, les résines, les tensioactifs comme le phosphate de tri-oléyle, les actifs cosmétiques ou dermatologiques additionnels 30 choisis par exemple dans le groupe constitué par l'eau,

les émollients, les hydratants, les vitamines, la lanoline liquide, les acides gras essentiels, les filtres solaires lipophiles ou solubles dans les polyols, des vésicules lipidiques et leurs mélanges.

5

- 60. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un composé amphiphile liquide à la température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile inférieure à 12.
- 61. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une matière colorante.

15

10

62. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un gel rigide, et notamment de stick anhydre transparent.

20

- 63. Composition solide structurée de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :
- onstitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes

les émollients, les hydratants, les vitamines, la lanoline liquide, les acides gras essentiels, les filtres solaires lipophiles ou solubles dans les polyols, des vésicules lipidiques et leurs mélanges.

5

10

15

20

- 60. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un composé amphiphile liquide à la température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile inférieure à 12.
- 61. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un gel rigide, et notamment de stick anhydre.
- 62. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 61, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.
- 63. Composition structurée de rouge à lèvres,
 25 contenant au moins un pigment en quantité suffisante
 pour maquiller les lèvres et une phase grasse continue
 liquide comprenant au moins une huile siliconée,
 structurée par au moins un polymère (homopolymère ou
 copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids
 30 allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif
 comprenant:

SP 21203 SL

dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

10 le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant un organogélateur non polymérique,

ladite composition se présentant sous forme d'un solide, et le pigment, la phase grasse liquide, l'organogélateur et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

20

15

- 64. Composition selon la revendication 63, caractérisée en ce qu'elle est autoportée.
- contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller les lèvres et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant:

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'un organogélateur,

ladite composition se présentant sous forme d'un solide 20 et le pigment, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

64. Stick de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, et en particulier des lèvres, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères, et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

5

10

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'un organogélateur,

ladite composition se présentant sous forme d'un solide et le pigment, la phase grasse liquide et le polymère 20 formant un milieu physiologiquement acceptable.

- 66. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 64, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit déodorant ou démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anticerne.
- 67. Stick de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, et en particulier des lèvres,

5

10

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de l à 1000 unités organisoloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'organogélateur, le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

20

25

5

- 65. Procédé de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition de maquillage conforme à l'une des revendications précédentes.
- 66. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères, et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organisoloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'organogélateur, le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

68. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres 30 humains, comprenant l'application sur les matières

10

15



- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interctions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit diffrent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

pour la fabrication d'une composition de maquillage de 15 la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une la phase grasse liquide étant huile siliconée, constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 20 40°C et supérieur à la température de ramollissement du organogélateur, contenant un polymère structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté de dureté allant de 20 à 2 000 gf et de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf. 25

67. Utilisation d'une phase grasse liquide continue comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de

5

kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.

69. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interctions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit diffrent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

dans une composition cosmétique ou pour la fabrication physiologiquement acceptable, composition contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du organogélateur, contenant pour un polymère et structurer ladite composition sous forme d'un solide

10

15

20

25

masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, pour la fabrication d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, rigide autoportée, brillante et/ou non migrante, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

68. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse 30 moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

5

10

20

autoporté de dureté allant de 20 à 2 000 gf et de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

70. Utilisation d'une phase grasse liquide continue comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse líquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, rigide autoportée, brillante et/ou non migrante, à condition que la composition comprenne au

10

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

pour la fabrication d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée et au moins un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté.

69. Utilisation d'une phase grasse liquide continue, comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

SP 21203 SL

30

moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

71. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée et au moins un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté.

72. Utilisation d'une phase grasse liquide 30 continue, comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante

10

15

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère gélifiant et contenant un organogélateur, pour la fabrication d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, comme agent pour limiter la migration de ladite composition, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

70. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 66 à 69, dans laquelle la composition a une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

71. Procédé cosmétique pour limiter la migration d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, consistant à structurer ladite phase grasse par une quantité

SP 21203 SL

5

10

15

20

d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- 15 le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
 - la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère gélifiant et contenant un organogélateur, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, comme agent pour limiter la migration de ladite composition, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.
 - 73. Utilisation selon l'une quelconque des 30 revendications 69 à 72, dans laquelle la composition a

5

20

suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
 - le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dan sla phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- la phase grasse liquide étant constituée partiellement 20 ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant au moins un organogélateur.

une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

74. Procédé cosmétique pour limiter la migration d'une composition cosmétique contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, consistant à structurer ladite phase grasse par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dan sla phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant au moins un organogélateur.

30

25

15

reçue le 01/07/02

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)	Page N°	.l /	J
	_		

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

is, rue de Saint Péters	ponte	(Si le demandeur n'est pas l'inventeur du l'anique inventeur		
10 Paris Cedex 08 phone : 01 53 04 53 (34 Télécopie : 01 42 93 59 30	Cet imprimé est à remptir lisiblement à l'encre noire ca 113 11 /26569		
Vos références pour ce dossier (facullatif)		SP 21203/MDT		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207206		
TRE DE L'INVE	NTION (200 caractères ou e	spaces maximum)		
		DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE, STRUCTUREE PAR DES ES ORGANOGELATEURS, SOUS FORME RIGIDE.		
LE(S) DEMANDE	UR(S):			
L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS	·	UR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs nérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).		
utilisez un form	nulaire identique et num	FERRARI		
Nom		Véronique		
Prénoms				
Adresse	Rue	12 rue St Georges		
	Code postal et ville	94700 MAISONS ALFORT		
Société d'appar	tenance (facultatif)			
Nom		MONDET		
Prénoms		Jean		
Adresse		90 rue Roger Lemaire		
Adicass	Code postal et ville	93600 AULNAY-S-BOIS		
Société d'appa	rtenance (facultatif)			
1				
Nom				
Nom Prénoms				
	Rue			
Prénoms Adresse	Code postal et ville			
Prénoms Adresse				

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.